TOME 11. N° 4. AVRIL 1950.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

DISPERSION DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLÉCULAIRE AVEC LA LONGUEUR D'ONDE ET EFFETS KERR ET COTTON-MOUTON

Par ROGER SERVANT.
Faculté des Sciences de Bordeaux.

Sommaire. — L'auteur montre que les résultats sur la biréfringence des cristaux uniaxes et les biréfringences électrique et magnétique des liquides (effets Kerr et Cotton-Mouton) peuvent fournir des renseignements précis sur la question encore contestée de la dispersion de l'anisotropie optique moléculaire avec la longueur d'onde. Ils permettent d'établir en effet que cette dispersion est très sensiblement égale à celle de la réfraction. Par là se trouvent expliqués les importants « décalages » observés entre longueurs d'onde réduites de réfractivité et de biréfringence.

Le problème de la dispersion de l'anisotropie optique. — On sait que l'anisotropie optique δ d'une molécule est définie, en fonction de ses polarisabilités optiques principales A, B, C par la formule

$$\delta^2 = \frac{(A-B)^2+(B-C)^2+(C-A)^2}{2(A+B+C)^2}$$

qui se réduit d'ailleurs, lorsque l'ellipsoïde des polarisabilités est de révolution (modèle de Langevin : $B=C$), à

$$\delta = \frac{A-B}{A+2B}. \qquad (1)$$

Comme les polarisabilités A, B, C varient avec la fréquence de la lumière, il est naturel de rechercher comment δ varie avec la longueur d'onde.

Une réponse à cette question semble pouvoir être fournie par les études sur la diffusion moléculaire de la lumière [1]. En effet, les diverses théories de Vessot-King, Ramanathan ou Gans permettent de relier l'anisotropie δ au facteur de dépolarisation ρ des liquides. La relation obtenue [2] est de la forme

$$\delta^2 = \gamma \frac{5\rho}{6-7\rho}. \qquad (2)$$

Elle permet, en principe, de déduire la dispersion de δ de celle de ρ, accessible expérimentalement.

Malheureusement, cette dernière est faible et les domaines spectraux explorés sont encore trop restreints pour qu'une variation très nettement supérieure aux erreurs de mesures et aux corrections puisse s'y manifester. Aussi, Martin [3], Mitra [4], et Krishnan [5] conclurent d'abord à la quasi constance de ρ. Krishnan signala cependant des écarts pour divers liquides comme l'acide formique dont le facteur de dépolarisation croît nettement vers les courtes longueurs d'onde. Enfin, reprenant les mesures sur le benzène, G. de Vaucouleurs [6] trouva une variation systématique de ρ avec la longueur d'onde, comme le montrent les nombres suivants :

λ (Å)....	5800	5450	4650	4350
ρ........	0,428	0,429	0,435	0,438

Cependant, il paraît prématuré de vouloir déduire de ces données, encore trop restreintes, la loi de variation de l'anisotropie optique.

Il m'a semblé, au contraire, qu'en reprenant l'examen des données polarimétriques très précises et très étendues sur les biréfringences cristallines ou les effets Kerr et Cotton-Mouton, on pourrait obtenir d'utiles renseignements sur la dispersion de δ avec la longueur d'onde.

Examen théorique. — A la suite des travaux de Langevin [7] puis de Born [8], de nombreux

physiciens comme Gans [9], de Mallemann [10], Raman et Krishnan [11], Rocard [12], Stuart [13], Serber [14], Neugebauer [15], Snellman [16], etc., se sont attachés à relier l'anisotropie optique à la constante de Kerr.

Certains [9], [10], [11], moyennant des hypothèses supplémentaires sur la diffusion des liquides, ont introduit le facteur de dépolarisation ρ de ces liquides. Ils sont arrivés à des relations du type (Gans) :

$$\rho = \frac{48\pi\lambda \mathcal{B} n}{56\pi\lambda \mathcal{B} n + \frac{1}{3}\beta(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)(n^2-1)(n^2+2)} \qquad (3)$$

(où λ est la longueur d'onde, n l'indice de réfraction, ε la constante diélectrique et β le facteur de compressibilité isotherme).

Ces formules ont parfois été utilisées [3], [12], etc. pour prévoir la dispersion de ρ. Ainsi, la formule (3) peut s'écrire

$$\frac{\frac{(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)\beta}{120\pi\gamma}\delta^2}{\frac{n^2-1}{n^2+2}} = \frac{\mathcal{B}\lambda n}{(n^2-1)^2}.$$

Si l'on admet que la constante de Kerr satisfait approximativement à la loi d'Havelock :

$$\frac{\mathcal{B}\lambda n}{(n^2-1)^2} = \text{const.} \qquad (4)$$

il semble que δ^2 doive varier comme $\frac{n^2-1}{n^2+2}$. C'est cette loi que G. de Vaucouleurs a cru pouvoir vérifier à partir de ses résultats expérimentaux.

Cependant, le raisonnement précédent est, à mon avis, entaché d'erreur : la formule (3) se rattache à la formule (2) lorsque l'on pose

$$\gamma = kTN\beta$$

(où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, N le nombre de molécules par centimètre cube) et que l'on exprime δ^2 en fonction de la constante de Kerr au moyen de la formule classique

$$\mathcal{B} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)}{120\pi n\lambda kTN}\delta^2. \qquad (5)$$

Mais, cette substitution, absolument licite lorsqu'il s'agit du calcul des valeurs moyennes de l'anisotropie optique, cesse de l'être lorsqu'il s'agit de dispersion :

Si l'on revient en effet à la théorie de l'orientation, on voit que la biréfringence optique d'un liquide dans un champ électrique ou magnétique est proportionnelle à l'anisotropie optique de ses molécules [1] et non à son carré, exactement à

$$\left(1-\frac{3}{2}J\right)\delta,$$

J étant l'intégrale classique de Langevin

$$\frac{1}{N}\int \sin^2\theta \, dN.$$

Quant à la quantité J, elle prend des valeurs différentes suivant que l'orientation des molécules est due à leur anisotropie électrique δ_E, ou magnétique δ_M, ou à un moment permanent M, ou un moment orbital (quand le spin est découplé), etc.

Pour les liquides homopolaires par exemple, c'est finalement le produit $\delta\delta_E$ qui s'introduit et l'on a

$$\mathcal{B} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)}{120\pi n\lambda kTN}\delta\delta_E. \qquad (6)$$

Cette formule ne se ramène à la formule (5) que lorsque, pour la commodité des calculs, on admet l'hypothèse de Gans [9] :

$$\frac{A}{A_E} = \frac{B}{B_E} = \frac{C}{C_E}$$

qui fait abstraction de la dispersion de δ, puisqu'elle entraîne

$$\delta = \delta_E.$$

Du reste, dans les autres cas, lorsque l'orientation est due à l'anisotropie magnétique, ou à un moment permanent, c'est le produit $\delta\delta_M$ ou δM^2, etc. qui intervient dans l'expression de la double réfraction.

Le calcul correct doit donc être repris sur les mêmes bases, mais à partir des formules (6) et (4) par exemple. Il conduit cette fois à conclure que δ (*et non* δ^2) *doit varier approximativement avec la longueur d'onde, comme* $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ [2].

Ce résultat peut d'ailleurs, à mon avis, être prévu directement :

On voit déjà, dans l'hypothèse de Silberstein [3] et le cas schématique d'une molécule à deux atomes de polarisabilité a, distants de r, que les polarisabilités principales sont en première approximation

$$A = 2a\left(1+\frac{2a}{r^3}\right), \qquad B = 2a\left(1-\frac{a}{r^3}\right).$$

Il en résulte que l'anisotropie optique $\delta = \frac{A-B}{A+2B}$ est proportionnelle à a, donc à la réfraction.

Mais, de façon plus rigoureuse et plus générale, il suffit de revenir au modèle moléculaire de Langevin. Supposons que dans l'intervalle spectral considéré il n'intervienne, pour chacune des polarisabilités principales, qu'une seule fréquence propre de résonance; A et B seront [7] de la forme

$$A = \frac{e^2}{m}\frac{f}{\omega_0^2-\omega^2}, \qquad B = \frac{e^2}{m}\frac{f}{\omega_1^2-\omega^2}.$$

Comme ω_1 et ω_0 sont toujours très voisins, l'ani-

(1) Dans l'état physique considéré.

(2) En négligeant le champ de Lorentz-Lorenz, on trouverait que δ doit varier comme (n^2-1).

(3) J. Cabannes, *loc. cit.*, p. 109.

sotropie optique s'écrira

$$\delta = \frac{A-B}{A+2B} = \frac{\omega_1^2-\omega_0^2}{3}\,\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2},$$

quantité qui, suivant les hypothèses faites, est bien proportionnelle à la réfraction $\left(\frac{4\pi N}{3}\,\frac{e^2}{m}\,\frac{f}{\omega_0^2-\omega^2}\right)$.

Voyons comment le résultat théorique précédent se confirme.

Étude de la biréfringence des cristaux uniaxes. — Assimilons, suivant une idée que Langevin [7] a appliquée au quartz, les cristaux uniaxes à des alignements convenables de « molécules ». Tandis que pour les liquides orientés par un champ directeur (électrique ou magnétique) les réfractions ordinaire et extraordinaire sont liées de manière complexe aux polarisabilités principales, suivant les formules de la théorie de l'orientation

$$R' = \frac{n'^2-1}{n'^2+2} = \frac{4\pi N}{3}[A-(A-B)J],$$

$$R'' = \frac{n''^2-1}{n''^2+2} = \frac{4\pi N}{3}\left[B+(A-B)\frac{J}{2}\right]$$

(où J est l'intégrale dont nous avons parlé), ici, dans le cas d'une orientation complète on a $J = 0$ et les effets se séparent, si bien que réfractivités et polarisabilités sont proportionnelles

$$R_e = \frac{4\pi N}{3}A,$$

$$R_0 = \frac{4\pi N}{3}B.$$

Il nous est donc possible, pour ces « pseudo-molécules » de calculer leur anisotropie optique δ en fonction des données expérimentales par

$$\delta = \frac{R_e - R_0}{R_e + 2R_0}$$

et de comparer les variations de cette quantité à celles de la réfractivité quand la longueur d'onde varie.

Faisons cette comparaison dans le cas même du quartz. Le tableau ci-dessous (calculé d'après les données de Landolt, II, p. 915) fournit les éléments de la discussion.

On voit que, dans le vaste domaine spectral envisagé, l'anisotropie optique varie d'environ 25 pour 100. Il en est de même du quotient $\frac{\delta^2}{R}$. Au contraire $\frac{\delta}{R}$ *reste constant* et égal à $14{,}5.10^{-3}$ à moins d'un centième près.

Pour le spath, on trouve un résultat analogue, avec toutefois vers les courtes longueurs d'onde de légers écarts systématiques (de quelques pour cent) sur lesquels nous reviendrons.

Mais dans les deux cas, on peut conclure que l'anisotropie optique varie très sensiblement, avec la longueur d'onde, comme la réfractivité.

λ (μ).	R_0.	R_e.	$\delta.10^3$.	$\frac{\delta.10^3}{R_0}$.
2,172...	0,30 302	0,30 700	4,36	14,4
1,541...	0,30 783	0,31 196	4,45	14,5
1,229...	0,30 984	0,31 404	4,50	14,5
1,042...	0,31 104	0,31 529	4,53	14,6
0,801...	0,31 295	0,31 722	4,53	14,5
0,795...	0,31 303	0,31 731	4,54	14,5
0,768...	0,31 331	0,31 759	4,53	14,5
0,656...	0,31 466	0,31 900	4,58	14,5
0,589...	0,31 579	0,32 017	4,60	14,6
0,508...	0,31 770	0,32 214	4,64	14,6
0,486...	0,31 841	0,32 286	4,64	14,6
0,410...	0,32 167	0,32 621	4,68	14,6
0,361...	0,32 499	0,32 959	4,70	14,5
0,274...	0,33 631	0,34 124	4,86	14,5
0,231...	0,34 853	0,35 381	5,02	14,4
0,214...	0,35 599	0,36 147	5,12	14,4
0,193...	0,36 914	0,37 514	5,40	14,6

Étude des biréfringences électrique et magnétique des liquides. — J'ai montré [17] que la dispersion des constantes de Kerr et de Cotton-Mouton en fonction de la longueur d'onde peut être traduite avec une grande précision par une formule du type

$$\mathcal{B} = \frac{a\lambda}{\lambda^2-\lambda_1^2}.$$

La constante a est calculable à partir de la théorie de Langevin-Born en fonction des constantes moléculaires; elle est, en particulier, proportionnelle à l'anisotropie optique δ.

Comme δ varie peu, je n'avais introduit dans les calculs que sa valeur moyenne, ce qui revenait comme je l'indiquais à négliger de faibles variations vis-à-vis de celles de la biréfringence.

J'ai indiqué depuis [18] que l'on pouvait, en réalité, tenir exactement compte de la variation de δ et qu'alors se trouvaient complètement expliqués les *décalages* que l'on observe entre longueurs d'onde propres de biréfringence et de réfractivité. En voici la raison :

La théorie de l'orientation montre que la constante de Kerr est de la forme

$$\mathcal{B} = \zeta\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{n\lambda}\delta, \tag{7}$$

le facteur ζ ne dépendant pas de la longueur d'onde.

Supposons que, dans le domaine spectral considéré, on puisse employer, pour traduire la dispersion de réfraction, une formule de Lorentz-Lorenz à un seul terme

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{\alpha\lambda^2}{\lambda^2-\lambda_0^2}.$$

L'expérience montre que c'est possible, dans la

majorité des cas, *pour le proche infrarouge, le visible et l'ultraviolet* (4).

Admettons d'autre part que l'anisotropie optique soit proportionnelle à la réfraction

$$\delta = \frac{\delta_E}{\alpha} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \qquad (8)$$

En portant cette valeur dans l'expression de $\mathcal{B}$, développant en série par rapport à $\frac{\lambda_0}{\lambda}$ et réduisant les termes, on trouve que $\mathcal{B}$ est bien de la forme que j'avais proposée

$$\mathcal{B} = \frac{a\lambda}{\lambda^2 - \lambda_1^2}, \qquad (9)$$

avec

$$\lambda_1^2 = \frac{4 + 5\alpha}{2(1 - \alpha)(1 + 2\alpha)} \lambda_0^2. \qquad (10)$$

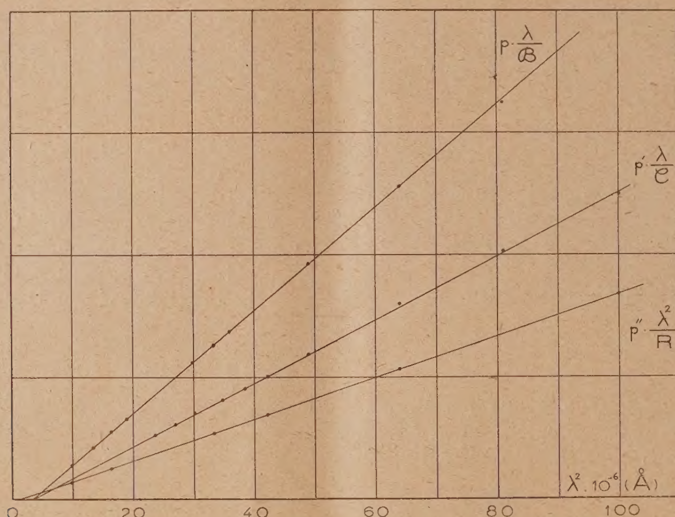


Fig. 1. — Chlorobenzène.

On voit *la grande généralité de la formule* (9) : Tandis que les formules exprimant par exemple la variation thermique des effets Kerr et Cotton-Mouton sont très différentes suivant que l'orientation moléculaire est due à une anisotropie, un moment permanent ou une intervention variable du spin [15], [19] etc., la formule (9) proposée pour la dispersion avec la longueur d'onde, est applicable à tous les cas.

Si nous adoptons pour α la valeur moyenne 0,29 dont il ne s'écarte jamais beaucoup pour les liquides, nous trouvons

$$\lambda_1^2 = 2{,}4\,\lambda_0^2. \qquad (11)$$

Bien entendu, le calcul permet de préciser aussi la valeur du coefficient a de la formule. Ainsi, pour les liquides non polaires et toujours dans les mêmes hypothèses, on obtient

$$a = 3{,}5\,\frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{120\pi k T N}\,\delta_E^2.$$

Donc, en supposant l'anisotropie optique proportionnelle à la réfraction, on trouve

$$\mathcal{B} = \frac{a\lambda}{\lambda^2 - \lambda_1^2}, \qquad \text{avec} \quad \lambda_1^2 = 2{,}4\,\lambda_0^2,$$

λ_0 étant la longueur d'onde réduite de réfractivité (5).

Si, au contraire, l'anisotropie était supposée constante, on obtiendrait

$$\lambda_1^2 = 1{,}4\,\lambda_0^2.$$

Montrons que l'étude des *décalages* entre longueurs d'onde propres λ_0 et λ_1 de réfractivité et de biréfringence permet précisément de départager ces hypothèses et de confirmer la première : anisotropie proportionnelle à la réfraction.

(4) La formule à un terme dérive en effet de la formule générale

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum \frac{\alpha_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

lorsqu'on néglige l'influence des bandes infrarouges (conduisant à des termes en $-M\lambda^2$, etc.) et lorsque, sans dissocier l'influence des bandes ultraviolettes les plus éloignées (qui conduirait à des termes constants), on groupe *toutes* les bandes ultraviolettes, compte tenu de leurs *forces* respectives en une seule *bande réduite* λ_0.

Sur la signification *physique* des bandes réduites, voir R. Servant, *J. Phys.*, 1947, **8**, p. 13 S.

(5) Il faudrait écrire $\lambda_1^2 = 1{,}7\,\lambda_0'^2$ si l'on employait des formules de Sellmeier au lieu de formules de Lorentz-Lorenz.

Signalons aussi que pour les gaz α est cette fois très petit et $\lambda_1^2 = 2\,\lambda_0^2$ (avec $\lambda_0'^2 = \lambda_0^2$).

La figure 1 représente les résultats sur le chlorobenzène [d'après les mesures de Szivessy, F. J. Davis, Szivessy et Dierkesmann, Ingersoll et Winch (6)] lorsqu'on emploie la méthode du *graphique rectiligne* que j'ai préconisée pour avoir une représentation simple de ma formule : On porte en abscisses les carrés des longueurs d'onde et en ordonnées des quantités proportionnelles respectivement à $\frac{\lambda}{\mathcal{B}}$ et $\frac{\lambda}{\mathcal{C}}$. J'ai indiqué sur le même graphique les variations de $\frac{\lambda^2}{\frac{n^2-1}{n^2+2}} = \frac{\lambda^2}{R}$ en fonction de λ^2.

On voit que les points expérimentaux sont bien alignés suivant trois droites. Les longueurs d'onde propres de biréfringences électrique et magnétique sont identiques (ce qui confirme l'identité des dispersions des effets Kerr et Cotton-Mouton) et leur carré a pour valeur $\lambda_1^2 = 3,3.10^6$, λ_1 étant exprimée en angstroms. D'autre part le carré de la longueur d'onde propre de réfractivité est $\lambda_0^2 = 1,5.10^6$.

On obtient donc ici

$$\frac{\lambda_1^2}{\lambda_0^2} = 2,2.$$

Avec le nitrobenzène [dont les biréfringences magnétique et électrique ont été étudiées par Cotton et Mouton, Szivessy, Davis, Lyon, Ingersoll et Winch (7)] on trouve un résultat analogue (*fig.* 2).

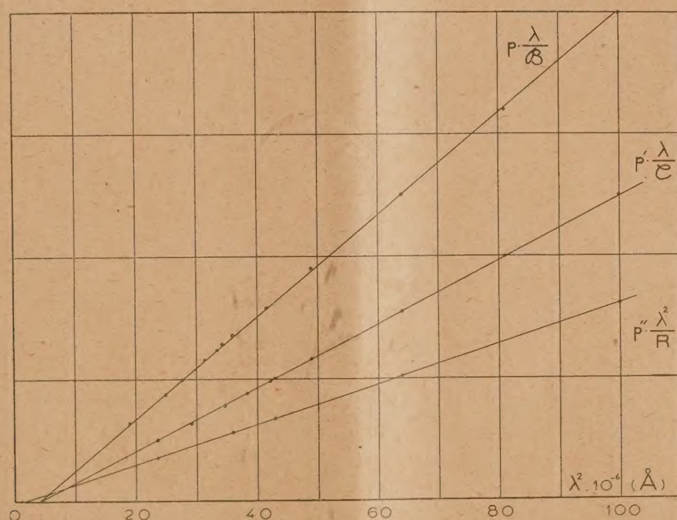


Fig. 2. — Nitrobenzène.

On a

$$\lambda_1^2 = 4.10^6, \qquad \lambda_0^2 = 1,7.10^6, \qquad \text{donc} \quad \frac{\lambda_1^2}{\lambda_0^2} = 2,35.$$

La figure 3 représente les résultats sur le sulfure de carbone (étudié par Davis, Ingersoll et Winch (8).

On a

$$\lambda_1^2 = 5.10^6 \qquad \text{et} \qquad \lambda_0^2 = 2.10^6.$$

Le rapport $\frac{\lambda_1^2}{\lambda_0^2}$ est égal à 2,5.

La figure 4 représente de même les résultats obtenus sur le toluène [d'après Szivessy, Davis, Szivessy et Dierkesmann (9)].

On a

$$\lambda_1^2 = 3,5.10^6, \qquad \lambda_0^2 = 1,4.10^6, \qquad \text{donc} \quad \frac{\lambda_1^2}{\lambda_0^2} = 2,5.$$

Pour tous les exemples qui précèdent [et l'on pourrait en signaler d'autres (10)] le rapport $\frac{\lambda_1^2}{\lambda_0^2}$ est très voisin de 2,4 (et non de 1,4).

(6) G. Szivessy, *Z. Physik.*, 1923, **18**, p. 97; Francis J. Davis, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1940, **30**, p. 488; G. Szivessy et A. Dierkesmann, *Ann. Physik.*, 1929, **3**, p. 507; L. R. Ingersoll et Wesley R. Winch, *Phys. Rev.*, 1933, **44**, p. 399.

(7) A. Cotton et H. Mouton, *C. R. Acad. Sc.*, 1908, **147**, p. 193; *Ann. Phys.*, 1910, **20**, p. 194; *J. Phys.*, 1911, **1**, p. 5. N. Lyon, *Ann. Physik.*, 1915, **46**, p. 753. G. Szivessy, F. J. Davis, L. R. Ingersoll et W. R. Winch, *loc. cit.*

(8) *Loc. cit.*

(9) *Loc. cit.*

(10) Ainsi, j'ai signalé pour le quartz (*J. Phys.*, 1942, **3**, p. 90), qu'il existe, en plus du *décalage* entre longueurs d'onde propres de réfraction et de pouvoir rotatoire prévu par la théorie, un *décalage* analogue entre longueurs d'onde propres de réfractivité et de biréfringence. Ce fait rentre dans l'explication générale proposée ici. On a pour le quartz :

$$\lambda_1^2 = 1,33.10^6, \qquad \lambda_0^2 = 0,59.10^6 \qquad \text{et} \qquad \frac{\lambda_1^2}{\lambda_0^2} = 2,3.$$

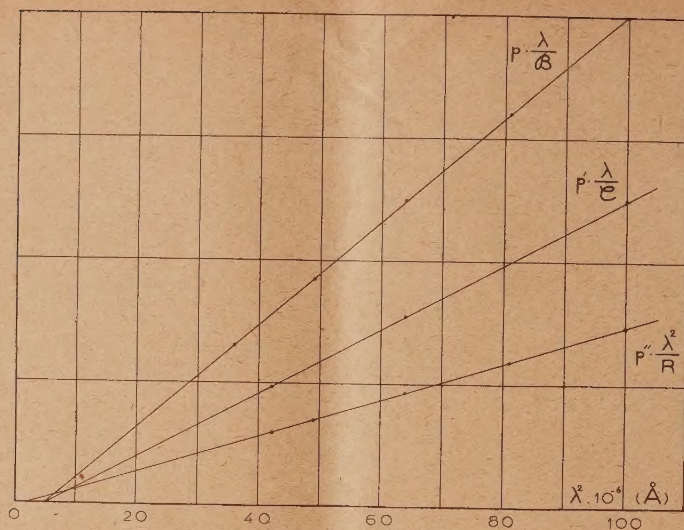


Fig. 3. — Sulfure de carbone.

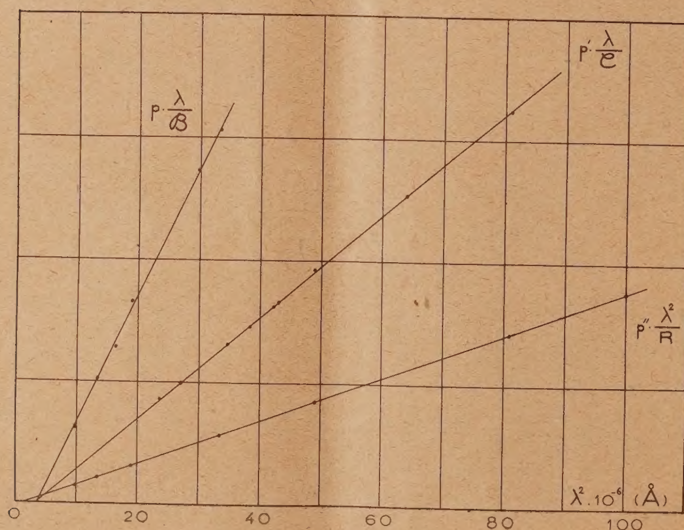


Fig. 4. — Toluène.

On peut donc conclure que *l'anisotropie optique moléculaire δ varie très sensiblement, en fonction de la longueur d'onde, comme la réfractivité.*

L'existence de légers écarts à cette loi, comme pour le spath, n'est cependant pas exclue, la relation $\lambda_1^2 = 2{,}4\,\lambda_0^2$ pouvant n'être qu'approchée.

Quant à la formule $\mathcal{B} = \frac{a\lambda}{\lambda^2 - \lambda_1^2}$, sa justification n'est pas subordonnée à l'exactitude rigoureuse de la loi précédente : Tout faible écart à celle-ci se traduit simplement par une légère différentiation de λ_1^2 par rapport à $2{,}4\,\lambda_0^2$, le coefficient a restant pratiquement inchangé. De là sans doute, sa grande généralité et son grand pouvoir d'adaptation.

Conclusion. — Les études directes de la diffusion de la lumière et de sa dépolarisation par les liquides ne semblent pas permettre, à l'heure actuelle, de préciser définitivement la loi de dispersion de l'anisotropie optique moléculaire en fonction de la longueur d'onde.

Au contraire, les résultats polarimétriques très précis et très étendus sur les cristaux uniaxes et les biréfringences électrique et magnétique des liquides

permettent d'établir que l'anisotropie optique varie très sensiblement, avec la longueur d'onde, comme la réfractivité.

Certes, cette variation reste faible en comparaison de celle des biréfringences cristallines ou des effets Kerr ou Cotton-Mouton et la notion d'anisotropie optique moyenne garde tout son intérêt pour la plupart des calculs.

Mais, c'est la dispersion de l'anisotropie optique avec la longueur d'onde qui explique les importants *décalages* observés entre longueurs d'onde propres réduites de réfraction et de biréfringence.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] CABANNES J. — La diffusion moléculaire de la lumière, Paris, 1929.
[2] ROCARD Y. — *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **181**, 212.
[3] MARTIN W. H. — *Phys. Chem.*, 1924, **28**, 1288.
[4] MITRA S. M. — *Z. Physik*, 1935, **96**, 29.
[5] KRISHNAN R. S. — *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1936, A **3**, 566.
[6] VAUCOULEURS G. de. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 914.
[7] LANGEVIN P. — *Le Radium*, 1910, **7**, 249.
[8] BORN M. — *Ann. Physik*, 1918, **55**, 177.
[9] GANS R. — *Ann. Physik*, 1921, **65**, 97; *Z. Physik*, 1923, **17**, 353.
[10] MALLEMANN R. de. — *Ann. Physique*, 1924, **2**, 187; *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **180**, 2035.
[11] RAMAN C. V. et KRISHNAN K. S. — *Phil. Mag.*, 1927, **3**, 713 et 724.
[12] ROCARD Y. — *Ann. Physique*, 1928, **10**, 116.
[13] STUART H. A. — *Z. Physik*, 1929, **55**, 358; 1929, **59**, 13. — STUART H. A. et SCHIESZL S. V. — *Ann. Physik.*, 1948, **2**, 321.
[14] SERBER R. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 1003.
[15] NEUGEBAUER Th. — *Z. Physik*, 1933, **86**, 392; 1942, **119**, 114.
[16] SNELLMAN O. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 983.
[17] SERVANT R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, 780; *J. Phys. Rad.*, 1943, **4**, 105.
[18] SERVANT R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1797.
[19] BIZETTE H. — *Ann. Physique*, 1946, **1**, 288.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 11, AVRIL 1950, PAGE 159.

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA FORMATION D'IMAGES MOBILES PONCTUELLES. ROLE CINÉMATIQUE DES CONDITIONS D'ABBE ET DE HERSCHELL [1]

Par M. RISCO.

Sommaire. — Concept interférentiel des images mobiles. Le théorème général relatif à la reproduction stigmatique de deux points très voisins, peut être aisément déduit par une double application de la formule classique de l'effet Doppler, en supposant qu'une source monochromatique ponctuelle parcoure l'objet élémentaire. Aspect des conditions d'Abbe et de Herschell dans la Cinématique des images. En utilisant la première approximation de Gauss, on fait l'étude relativiste des changements de vitesse et de fréquence propre qu'éprouve l'image correspondante à un point lumineux qui, venant de l'infini, se déplace tout le long de l'axe du système.

1. Soit la trajectoire lumineuse qui unit, à travers un système optique quelconque, deux points P et P' de coordonnées x, y, z; x', y', z', et considérons aussi la trajectoire qui lie deux autres points Q et Q', supposés respectivement très voisins de P et P'. On démontre que la variation (QQ') — (PP') du chemin optique est égale à la différence entre les projections, traduites en chemin optique, des segments élémentaires PQ $= s$ et P'Q' $= s'$ sur les rayons conjugués correspondants, et l'on peut en conséquence écrire

$$n's'\cos\varphi' - ns\cos\varphi = (QQ') - (PP'),$$

où n et n' représentent les indices de réfraction des milieux extrêmes, et φ, φ' les angles qui forment les éléments linéaires PQ et P'Q' avec les rayons respectifs. C'est le « théorème de la différentielle du chemin optique » que l'on emploie si souvent dans l'étude des aberrations géométriques des instruments.

Lorsqu'au lieu de considérer des points purement géométriques on applique le théorème à deux sources et leurs images, on trouve la condition pour que

(1) *Voir* la Note intitulée *Concept interférentiel des images optiques mobiles dans la théorie de la relativité* (*C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, p. 2014-2016).

deux points lumineux P et Q, séparés par une distance très petite, soient en même temps reproduits stigmatiquement en $P^\cdot$ et $Q^\cdot$ (*fig.* 1). Il est évident

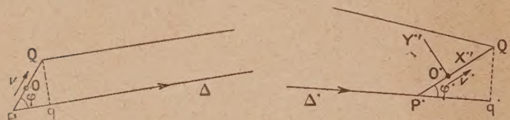


Fig. 1.

qu'en ce cas la différence entre les projections Pq et $P^\cdot q^\cdot$ (évaluées en chemin optique) des segments PQ et $P^\cdot Q^\cdot$ sur deux rayons conjugués Δ et $\Delta^\cdot$ doit se maintenir constante, indépendante de la trajectoire lumineuse; c'est-à-dire que

$$n^\cdot s^\cdot \cos\varphi^\cdot - ns\cos\varphi = \text{const.} \tag{1}$$

pour les divers couples de valeurs de φ et $\varphi^\cdot$.

Ce théorème particulier, fondamental aussi dans l'Optique géométrique, admet une interprétation cinématique intéressante car on le retrouve immédiatement, quoique sous un autre aspect, par un procédé basé sur la théorie de la formation d'images mobiles.

Supposons, pour cela, qu'une source monochromatique ponctuelle O, de fréquence ν_0, parcourt PQ avec une vitesse v (*fig.* 1). Il s'agit d'une source fictive à laquelle nous faisons décrire par son mouvement l'objet élémentaire.

Par suite de l'effet Doppler, cette source émet vers le système optique un faisceau lumineux au sein duquel la fréquence ν varie avec l'inclinaison φ du rayon Δ par rapport à la trajectoire PQ. Or, comme nous disposons librement de la valeur de la vitesse v, admettons pour le moment que celle-ci soit très petite en comparaison à la vitesse de la lumière, et même extrêmement petite si l'on veut tout à fait écarter les exigences de l'achromatisme.

Dans ces conditions, c'est-à-dire à un degré d'approximation non relativiste, nous pourrons écrire comme équation du faisceau incident la formule classique.

$$\nu = \nu_0\left(1 + n\frac{v}{c}\cos\varphi\right). \tag{2}$$

Une fois transformé par l'appareil, ce faisceau produira une image ponctuelle $O^\cdot$ en mouvement, laquelle évidemment, étant conjuguée de la source mobile fictive dont nous avons doué l'objet PQ, se déplacera exactement tout le long de l'image $P^\cdot Q^\cdot$ de celui-ci. Il n'est pas nécessaire d'imposer aucune limitation aux ouvertures des faisceaux parce que, comme nous l'avons admis au commencement, la reproduction de tous les points de l'objet est réalisée avec stigmatisme rigoureux.

Par généralisation du concept d'image que l'on utilise dans l'Optique des corps en repos, nous devons attribuer aussi aux images en mouvement un caractère essentiellement interférentiel. Cela veut dire que le point $O^\cdot$ n'aura le rang et la catégorie d'une image que si sa vitesse $v^\cdot$ est compatible avec la réception sous une même et commune fréquence, pour un observateur lié à $O^\cdot$, de tous les rayons extrêmes $\Delta^\cdot$ des trajectoires caractérisées individuellement par les diverses valeurs (2) de ν.

En général, pour un rayon d'obliquité $\varphi^\cdot$, la fréquence apparente est

$$\nu_a = \nu\left(1 - n^\cdot\frac{v^\cdot}{c}\cos\varphi^\cdot\right), \tag{3}$$

ou bien, tenant compte de (2),

$$\nu_a = \nu_0\left(1 + n\frac{v}{c}\cos\varphi\right)\left(1 - n^\cdot\frac{v^\cdot}{c}\cos\varphi^\cdot\right),$$

et en renonçant aux termes du deuxième ordre,

$$\nu_a = \nu_0\left(1 + n\frac{v}{c}\cos\varphi - n^\cdot\frac{v^\cdot}{c}\cos\varphi^\cdot\right). \tag{4}$$

Or, comme nous devons maintenant exprimer, conformément au critérium adopté, que cette fréquence est commune à toutes les trajectoires que la lumière suit, nous écrirons en conclusion

$$n^\cdot v^\cdot\cos\varphi^\cdot - nv\cos\varphi = \text{const.} = k. \tag{5}$$

Nous trouvons ainsi une équation qui a la même forme que la relation (1). L'une et l'autre deviennent en plus identiques si nous posons

$$\frac{s^\cdot}{v^\cdot} = \frac{s}{v}, \tag{6}$$

c'est-à-dire, si nous admettons que pendant l'intervalle de temps que la source fictive emploie pour parcourir l'objet élémentaire, son image ponctuelle décrit justement l'image de l'objet. Cela concorde parfaitement avec les idées classiques, mais, en général, ne pourrait plus être maintenu comme nous aurons l'occasion de le voir pour des vitesses qui seraient appréciables par rapport à la vitesse de la lumière.

En résumé, avec cette restriction de n'employer que des vitesses modérées, le théorème (1) est démontrable par une méthode très rapide et directe, fondée sur l'extension du concept interférentiel des images, en l'adaptant au cas où elles sont en mouvement.

Dans les paragraphes 3 et 4 seront exposés les résultats auxquels on parvient en étudiant la question d'un point de vue relativiste.

2. La valeur de la constante k qui intervient en (5) peut être facilement déterminée dans les deux cas remarquables correspondant à la théorie des systèmes optiques centrés; cas représentés sur les figures 2 et 3 où toutes les grandeurs sont désignées par

leurs valeurs métriques, essentiellement positives, faisant précéder du signe moins, quand il est nécessaire, les lettres représentatives.

Considérons premièrement un objet élémentaire placé perpendiculairement à l'axe et en un point rigoureusement stigmatique A_1 (*fig.* 2). Cet objet

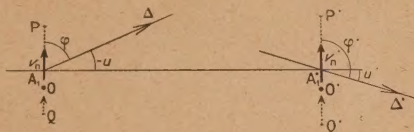


Fig. 2.

sera envisagé ici comme trajectoire de la source fictive O dont maintenant nous appellerons v_n la vitesse, $v_n^{\cdot}$ étant celle de l'image correspondante. L'angle que forme un rayon lumineux Δ avec le petit objet peut s'exprimer, en fonction de l'inclinaison u du rayon par rapport à l'axe du système, au moyen de la formule $\varphi = u + \frac{\pi}{2}$.

Nous poserons d'une manière analogue pour l'espace-image $\varphi^{\cdot} = u^{\cdot} + \frac{\pi}{2}$ et l'équation (5) devient par conséquent

$$n^{\cdot} v_n^{\cdot} \sin u^{\cdot} - n v_n \sin u = \text{const.} = k. \qquad (7)$$

Or, puisque à $u = 0$ correspond évidemment $u^{\cdot} = 0$, la constante k est, dans le cas présent, nécessairement nulle

$$k = 0. \qquad (8)$$

Si, par contre, il s'agit d'un objet linéaire en coïncidence avec un élément axial comprenant (*fig.* 3)

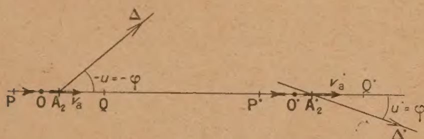


Fig. 3.

un point stigmatique A_2 (la source O parcourant donc cet élément) nous aurons $\varphi = u$, $\varphi^{\cdot} = u^{\cdot}$ et si l'on désigne maintenant par v_a et $v_a^{\cdot}$ les vitesses de O et de son image O·, l'équation (5) prend la forme

$$n^{\cdot} v_a^{\cdot} \cos u^{\cdot} - n v_a \cos u = \text{const.} = k, \qquad (9)$$

et il suffit d'utiliser la correspondance des angles $u = 0$, $u^{\cdot} = 0$, pour obtenir cette fois comme valeur de la constante

$$k = n^{\cdot} v_a^{\cdot} - n v_a. \qquad (10)$$

Par substitution de (8) et (10) en (7) et (9), respectivement, on arrive aux conditions d'Abbe et de Herschell,

$$\frac{\sin u^{\cdot}}{\sin u} = \frac{n v_n}{n^{\cdot} v_n^{\cdot}}, \qquad (11)$$

$$\frac{\sin \frac{u^{\cdot}}{2}}{\sin \frac{u}{2}} = \sqrt{\frac{n v_a}{n^{\cdot} v_a^{\cdot}}}, \qquad (12)$$

qui expriment la constance du quotient des sinus des angles, ou des demi-angles, d'inclinaison d'un rayon et de son conjugué.

Il convient de souligner que ces deux relations classiques ont été présentées ici sous un nouvel aspect. Nous les avons en effet déduites par un procédé cinématique appliqué au faisceau lumineux qui serait émis par une source ponctuelle décrivant dans chaque cas l'objet élémentaire : tous les rayons qui parviennent au point-image mobile doivent lui communiquer une même et seule fréquence (fréquence propre). Comme conséquence de la limitation des calculs à l'approximation du premier ordre, les quotients des vitesses $\frac{v_n^{\cdot}}{v_n}$ et $\frac{v_a^{\cdot}}{v_a}$ remplissent dans (11) et (12) exactement le rôle que jouent les grossissements latéral et axial dans les expressions ordinaires des relations d'Abbe et de Herschell. Ce sont des analogies de type formel qui ressortent clairement du simple examen de la commune structure des équations (1) et (5).

3. Nous allons traiter maintenant par la méthode relativiste la théorie générale de la formation des images mobiles. Les résultats jusqu'ici obtenus apparaîtront donc modifiés par la présence de termes correctifs qui affecteront, en particulier, les équations (5) et (6) et les deuxièmes membres des relations (11) et (12). Nous limiterons notre étude, d'ores et déjà, au cas où les faces terminales du système optique sont en présence du vide, car c'est la manière d'écarter les difficultés qui proviendraient, pour des grandes vitesses, du fait de la dispersion.

Ayant désigné par ν_0 la fréquence propre de la source ponctuelle O (*fig.* 1), animée d'une vitesse v dans un système d'axes fixé à l'appareil, un observateur en repos par rapport à celui-ci attribuera la fréquence

$$\nu = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \, \frac{\nu_0}{1 - \frac{v}{c} \cos \varphi} \qquad (13)$$

à un rayon Δ qui forme, dans son référentiel, l'angle φ avec la direction suivie par la source..

Or, en vertu de la conservation de la fréquence au long de chaque trajectoire lumineuse, le rayon conjugué Δ·, observé aussi dans un référentiel X·Y· lié à l'instrument, sortira de celui-ci et arrivera au point-image O· avec la fréquence (13).

Maintenant, pour un observateur qui, se déplaçant

avec une vitesse $v^{\cdot}$, accompagne l'image, et qui utilise le système d'axes $X^{\cdot\prime}\,Y^{\cdot\prime}$ représenté sur la figure, la fréquence correspondante à une trajectoire lumineuse définie par les angles φ et $\varphi^{\cdot}$ sera

$$\nu^{\cdot\prime} = \nu_0 \sqrt{\frac{1-\frac{v^2}{c^2}}{1-\frac{v^{\cdot 2}}{c^2}}\;\frac{1-\frac{v^{\cdot}}{c}\cos\varphi^{\cdot}}{1-\frac{v}{c}\cos\varphi}}. \tag{14}$$

Nous trouvons donc comme condition relativiste pour l'existence de l'image

$$\frac{1-\frac{v^{\cdot}}{c}\cos\varphi^{\cdot}}{1-\frac{v}{c}\cos\varphi} = \text{const.}, \tag{15}$$

qui s'écrit aussi

$$\frac{c-v^{\cdot}\cos\varphi^{\cdot}}{c-v\cos\varphi} = \text{const.} \tag{16}$$

C'est-à-dire que si l'on retranche de c la projection sur le rayon incident de la vitesse du point-source, et si l'on calcule la valeur analogue en utilisant les éléments correspondants de l'espace-image, le quotient de ces deux différences doit se maintenir constant, indépendant de la trajectoire lumineuse, pour que l'image mobile puisse prendre rigoureusement naissance.

On vérifie aisément qu'en négligeant les termes du deuxième ordre dans les formules (14) et (15) on retrouve, pour $n = 1$, $n^{\cdot} = 1$, les formules (4) et (5).

De même, la relation (6) n'est valable qu'en première approximation. En général, un objet linéaire, considéré toujours comme très petit, et son image optique ne seront pas parcourus respectivement par une source ponctuelle et son image en des intervalles de temps rigoureusement égaux.

4. Supposons à nouveau (continuant l'étude relativiste) que le système optique soit un système centré.

Dans le cas où la source, animée d'une vitesse v_a, traverse perpendiculairement l'axe, le coupant en un point pour lequel le système est stigmatique, nous devons écrire

$$\varphi = u + \frac{\pi}{2}, \qquad \varphi^{\cdot} = u^{\cdot} + \frac{\pi}{2},$$

conformément aux notations et signes adoptés dans le paragraphe 2 et la figure 2, et, d'autre part, en considérant l'axe comme une trajectoire lumineuse, on trouve que la constante qui figure en (16) a pour valeur l'unité. Cette formule acquiert, en conséquence, l'aspect même de la relation d'Abbe

$$\frac{\sin u^{\cdot}}{\sin u} = \frac{v_a}{v_a^{\cdot}}. \tag{17}$$

Nous arrivons ainsi à une expression qui, ne contenant par exception aucun terme correctif supplémentaire, concorde exactement avec celle que nous avions obtenu [formule (11) où $n = n^{\cdot} = 1$] par la méthode classique correspondant à l'ancienne hypothèse de l'éther. Il faut cependant souligner que la fréquence propre de l'image a bien maintenant une valeur relativiste, représentée d'après (14) par

$$\nu^{\cdot\prime} = \nu_0 \sqrt{\frac{1-\frac{v_a^2}{c^2}}{1-\frac{v_a^{\cdot 2}}{c^2}}}, \tag{18}$$

équation qui fait ressortir l'intervention d'un effet Doppler transversal et de caractère double, puisqu'il est dû en partie au mouvement de la source, en partie au mouvement de l'image.

Revenons à présent au cas où la source ponctuelle se déplace avec une vitesse constante v_a (que nous prendrons toujours comme positive) sur un élément axial qui contienne un point rigoureusement stigmatique.

Les angles φ et $\varphi^{\cdot}$ seront alors équivalents aux inclinaisons u et $u^{\cdot}$ des rayons, et la condition (16) qui sert de garantie à la formation d'une image correcte s'écrira

$$\frac{c-v_a^{\cdot}\cos\varphi^{\cdot}}{c-v_a\cos\varphi} = \frac{c-v_a^{\cdot}\cos u^{\cdot}}{c-v_a\cos u} = \text{const.}$$

et il suffit d'appliquer cette équation, en particulier, à un rayon qui suive précisément l'axe du système pour obtenir

$$\frac{c-v_a^{\cdot}\cos\varphi^{\cdot}}{c-v_a\cos\varphi} = \frac{c-v_a^{\cdot}\cos u^{\cdot}}{c-v_a\cos u} = \frac{c-v_a^{\cdot}}{c-v_a}, \tag{19}$$

autrement dit

$$\frac{\sin^2\frac{u^{\cdot}}{2}}{\sin^2\frac{u}{2}} = \frac{v_a}{v_a^{\cdot}}\,\frac{c-v_a^{\cdot}}{c-v_a},$$

d'où l'on tire la relation de Herschell, qui revêt ici la forme

$$\frac{\sin\frac{u^{\cdot}}{2}}{\sin\frac{u}{2}} = \sqrt{\frac{v_a}{v_a^{\cdot}}\,\frac{c-v_a^{\cdot}}{c-v_a}}. \tag{20}$$

La fréquence propre du point-image a dans ce cas pour valeur, selon les (14) et (19),

$$\begin{aligned}\nu^{\cdot\prime} &= \nu_0 \sqrt{\frac{c^2-v_a^2}{c^2-v_a^{\cdot 2}}\,\frac{c-v_a^{\cdot}\cos\varphi^{\cdot}}{c-v_a\cos\varphi}}\\ &= \nu_0 \sqrt{\frac{c^2-v_a^2}{c^2-v_a^{\cdot 2}}\,\frac{c-v_a^{\cdot}}{c-v_a}}\\ &= \nu_0 \sqrt{\frac{(c+v_a)(c-v_a^{\cdot})}{(c-v_a)(c+v_a^{\cdot})}}.\end{aligned} \tag{21}$$

En somme : si l'on utilise des faisceaux lumineux de grande ouverture, l'une ou l'autre des conditions d'Abbe et Herschell doit être remplie pour pouvoir, en toute rigueur, produire l'image d'un simple point mobile (*fig.* 2 et 3).

5. Les deuxièmes membres des équations (17) et (20) ne sont évidemment que l'inverse $\frac{1}{G}$ du grossissement latéral, qui résulte maintenant exprimé en fonction de certaines vitesses d'une source et de son image. Nous pourrons poser indifféremment

$$\frac{1}{G} = \frac{v_a}{v_a^*}, \tag{22}$$

$$\frac{1}{G} = \sqrt{\frac{v_a}{v_a^*}\,\frac{c - v_a^*}{c - v_a}}. \tag{23}$$

Si nous nous tenons à la première approximation de Gauss pour lever la restriction que nous nous étions imposé de n'employer que des points axiaux correctement stigmatiques, les formules que nous venons d'écrire, et les formules (18) et (21) qui leur sont respectivement associées, conduisent à maints résultats qui peuvent servir d'appui à la méthode que nous avons suivie pour l'étude relativiste et interférentielle de la formation des images mobiles.

Faisons parcourir l'axe du système à une source monochromatique ponctuelle venant de l'infini, et analysons les changements de vitesse et de fréquence de l'image correspondante.

L'équation (23) s'écrit aussi

$$\frac{v_a(c - v_a^*)}{v_a^*(c - v_a)} = \frac{1}{G^2},$$

soit

$$\frac{1}{v_a^*} = \frac{1}{c} + \frac{1}{G^2}\left(\frac{1}{v_a} - \frac{1}{c}\right), \tag{24}$$

où G représente maintenant la valeur du grossissement latéral correspondant à la position momentanée que l'on attribue à la source. Nous disposons, en somme, du système qui forme cette équation avec l'équation (21) pour l'étude de la question posée.

Soulignons préalablement que la vitesse v_a de la source étant positive et forcément inférieure à c, l'équation (24) conduit à une valeur aussi positive de v_a^* et impose à l'image la même limitation relativisite, $v_a^* < c$, quelque soit le grossissement G c'est-à-dire, indépendamment de la position instantanée de la source. En conséquence, l'expression (21) de la fréquence propre du point-image garde toujours une valeur réelle.

De la discussion des formules il résulte que :

a. Quand la source mobile est à l'infini, $G = 0$, d'où $v_a^* = 0$. L'image (au foyer principal) est au repos et sa fréquence, qui vaut selon (21)

$$\nu_0\sqrt{\frac{c + v_a}{c - v_a}},$$

n'est autre que celle correspondant à une observation ordinaire de l'effet Doppler lorsqu'on emploie une vitesse radiale dirigée vers le récepteur.

b. Quand la source traverse un plan principal du système optique ($G = \pm 1$), l'image produite a la même vitesse et la même fréquence que le point-source

$$v_a^* = v_a, \qquad \nu^{*\prime} = \nu_0.$$

c. Quand la source s'approche du foyer-principal-objet, son image, s'éloignant à l'infini, tend à acquérir précisément la vitesse c et une fréquence propre égale à zéro. Les équations (24) et (21) donnent en effet pour $G = \infty$,

$$v_a^* = c, \qquad \nu^{*\prime} = 0.$$

Ces valeurs sont en bon accord avec la conception du photon comme corpuscule qui aurait une masse nulle au repos. Aucune difficulté ne se présente évidemment pour appliquer cette idée aux rayons qui, sortant de l'appareil parallèlement à l'axe, intègrent un faisceau dans lequel la longueur d'onde, loin d'être constante, varie avec la distance du rayon lumineux à l'axe.

Ajoutons qu'indépendamment de la valeur de G, la formule (24) donne naturellement pour $v_a = 0$,

$$v_a^* = 0.$$

Toujours d'après la théorie de Gauss, considérons finalement le cas où la source traverse perpendiculairement l'axe en un point quelconque, caractérisé par la valeur numérique du grossissement G.

Celui-ci a pour expression générale

$$G = \frac{v_a^*}{v_a},$$

et, d'autre part, la fréquence propre du point-image est

$$\nu^{*\prime} = \nu_0\sqrt{\frac{c^2 - v_a^2}{c^2 - v_a^{*2}}}$$

selon (18).

L'image ne peut donc réellement exister que si sa vitesse et la vitesse de la source sont, toutes les deux, inférieures à c.

Manuscrit reçu le 28 décembre 1949.

ÉMISSIONS RADIOÉLECTRIQUES D'ORIGINE PUREMENT THERMIQUE DANS LES MILIEUX IONISÉS

Par J. F. DENISSE.
Attaché de recherches.

Sommaire. — Dans le travail qui est présenté ici on étudie les possibilités d'émission d'ondes radioélectriques par les milieux ionisés. On se borne à l'étude des émissions de nature purement thermique qui comprennent essentiellement les émissions par transitions « hyperboliques » auxquelles il faut ajouter les émissions gyromagnétiques qui prennent place en présence d'un champ magnétique.

Dans le calcul des émissions par transitions hyperboliques on s'est efforcé de rapprocher les points de vue classique et quantique. Ce rapprochement permet d'établir une forme du coefficient d'émission plus générale que celles qui ont été données jusqu'ici et valable dans tous les cas.

On montre ensuite d'une façon détaillée que l'absorption des ondes électromagnétiques calculée par Lorentz est identique à l'absorption qui résulte des transitions hyperboliques. Cette identité permet d'étudier l'influence de l'indice de réfraction du milieu sur les émissions par transitions hyperboliques.

On étudie enfin brièvement les émissions gyromagnétiques.

Introduction. — L'interprétation des émissions radioélectriques extraterrestres récemment découvertes conduit à calculer l'énergie rayonnée sur grandes longueurs d'onde par des milieux ionisés étendus (plasmas) tels que la couronne et la chromosphère solaire, les atmosphères stellaires et les espaces interstellaires.

Ces atmosphères sont toujours très diluées et l'on peut, avec une très bonne approximation, les supposer uniquement constituées d'atomes d'hydrogène plus ou moins ionisés. On compte quelques particules par centimètre cube dans les espaces interstellaires environ 10^{10} fois plus dans la haute chromosphère. Ces milieux sont généralement caractérisés par leur température cinétique T, reliée à l'énergie moyenne E des particules par la relation

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T.$$

Cette température est probablement voisine de 10 000° dans les espaces interstellaires et peut atteindre plusieurs millions de degrés dans la couronne.

Étant donné la faible énergie des quanta dans le domaine des ondes radios, il est possible de limiter cette étude aux cadres de la théorie classique. Par exemple, on peut toujours associer l'émission d'énergie électromagnétique à l'accélération de charges électriques.

a. Supposons d'abord que le milieu considéré soit en équilibre, c'est-à-dire dépourvu de tout mouvement organisé; dans ces conditions, seules les interactions mutuelles entre particules seront susceptibles de créer des accélérations de charges et de provoquer l'émission d'un rayonnement.

Nous verrons par la suite qu'en raison du grand rayon d'action des forces électrostatiques, le rayonnement qui prend place lorsqu'un électron se trouve dévié dans le champ d'un ion est seul pratiquement important. Cette émission ne diffère pas en principe des émissions par transitions « *hyperboliques* » bien étudiées dans les régions du spectre visible, X et γ [1]. Cependant l'application aux grandes longueurs d'onde de formules établies dans d'autres domaines entraîne quelques changements dans les approximations.

b. La présence d'un champ magnétique constant qui conduit les particules chargées à s'enrouler autour des lignes de force du champ, introduit une accélération supplémentaire et une émission différente : l'émission *gyromagnétique* [2], [3]. Notons, ici aussi, que seule l'émission due au mouvement des électrons est importante. Ces deux émissions : « hyperbolique » et gyromagnétique, empruntent toute leur énergie au mouvement d'agitation désordonné des particules du milieu en équilibre et sont par suite de *nature purement thermique*.

c. Si, au contraire, le milieu ionisé se trouve le siège d'un gradient de potentiel, de densité ou de température *qui détruit son équilibre*, il se crée un mouvement ordonné de charges électriques et des possibilités de rayonnement de nature entièrement différente. En effet le plasma est alors capable de prélever une partie de l'énergie cinétique ordonnée, pour la transformer en *énergie oscillatoire organisée* des charges qui le composent. Éventuellement ces oscillations peuvent s'amplifier et rayonner très énergiquement dans le domaine des ondes radioélectriques [4], [5], [6]. Il peut arriver également qu'un courant de charges électriques pénètre à l'intérieur d'un plasma en équilibre ou non et excite des oscillations analogues [7].

L'étude des émissions radioélectriques que nous venons d'énumérer, est quelque peu compliquée par le fait que celles-ci prennent naissance dans un milieu dont la constante diélectrique est en général très différente de celle du vide.

Dans le présent travail nous nous sommes bornés à étudier les émissions par transitions hyperboliques et les émissions gyromagnétiques. On peut conduire le calcul de deux façons différentes : soit en déterminant le rayonnement individuel de chaque électron assimilé à un dipôle classique; soit, puisqu'il s'agit d'émissions thermiques, en appliquant le théorème de Kirchhoff au phénomène d'absorption correspondant.

En fait, le rapprochement systématique de ces deux points de vue se révèle souvent profitable et permet de relier d'une façon plus précise les propriétés macroscopiques du milieu (indices de réfraction et d'absorption) à ses propriétés microscopiques.

Émission par transitions « hyperboliques ». — L'émission par transitions « hyperboliques » a fait l'objet d'un Mémoire classique de Kramers [1]. Nous allons reprendre ici son calcul sous une forme simplifiée et mieux adaptée à nos besoins.

Considérons un électron de charge e et de masse m qui s'approche d'un proton avec une vitesse v. Nous supposerons le proton immobile pendant la durée du choc, condition sensiblement réalisée dans un milieu en équilibre thermique.

Si Γ est l'accélération subie par l'électron dans le champ du proton $\left(\Gamma = \frac{e^2}{mr^2}\right)$, on peut écrire l'énergie R rayonnée par l'électron sous la forme

$$R = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2e^2}{3c^3} \Gamma^2 \, \mathrm{d}t.$$

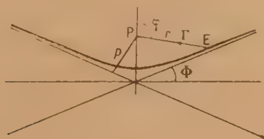


Fig. 1.

On se limite au cas où R est négligeable devant l'énergie cinétique $\frac{1}{2}mv^2$ de l'électron. Celui-ci décrit alors une branche d'hyperbole (*fig.* 1) qui est entièrement définie par la vitesse v de l'électron avant le choc et par la distance p du proton à l'asymptote correspondante.

En particulier on montre facilement que la déviation 2Φ subie par un électron (p, v) est donnée par

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \Phi\right) = \frac{mpv^2}{e^2} = \frac{p}{p_0}.$$

La longueur $p_0 = \frac{e^2}{mv^2}$, qui correspond à une déviation à angle droit, peut être considérée comme une mesure du rayon de choc pour la vitesse v correspondante.

La conservation du moment conduit d'autre part à la relation

$$r^2 \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = pv.$$

La décomposition de R en intégrale de Fourier donne la répartition spectrale de l'énergie rayonnée par un électron (p, v). On décompose séparément les composantes $\Gamma_{\parallel}$ et $\Gamma_{\perp}$ de Γ, parallèle et perpendiculaire à l'axe de la trajectoire.

On a

$$\Gamma^2 = \Gamma_{\parallel}^2 + \Gamma_{\perp}^2.$$

et

$$\Gamma_{\parallel} = \frac{e^2}{mr^2}\cos\varphi = \frac{e^2}{mpv}\cos\varphi\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t},$$

$$\Gamma_{\perp} = \frac{e^2}{mr^2}\sin\varphi = \frac{e^2}{mpv}\sin\varphi\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t};$$

on peut poser

$$\Gamma_{\parallel} = \int_{0}^{+\infty} \varphi_\nu \cos 2\pi\nu t \, \mathrm{d}\nu,$$

$$\Gamma_{\perp} = \int_{0}^{+\infty} \psi_\nu \sin 2\pi\nu t \, \mathrm{d}\nu,$$

avec

$$\varphi_\nu = \frac{e^2}{mpv} \int_{-\left(\frac{\pi}{2} - \Phi\right)}^{\left(\frac{\pi}{2} - \Phi\right)} \cos\varphi \cos 2\pi\nu t \, \mathrm{d}\varphi,$$

$$\psi_\nu = \frac{e^2}{mpv} \int_{-\left(\frac{\pi}{2} - \Phi\right)}^{\left(\frac{\pi}{2} - \Phi\right)} \sin\varphi \sin 2\pi\nu t \, \mathrm{d}\varphi.$$

Quelques remarques permettent de simplifier considérablement ces intégrales.

D'abord on peut considérer que le choc proton-électron a une durée effective de l'ordre de $\frac{p}{v}$ pendant laquelle se produit l'essentiel de la déviation et du rayonnement [8]. Il en résulte que, dans les intégrales, φ_ν et ψ_ν, la contribution des portions de la trajectoire pour lesquelles t est supérieur à $\frac{p}{v}$ est négligeable.

On sait d'autre part qu'une impulsion de durée t, ne contribue pratiquement pas au rayonnement de période supérieure à t.

Dans le calcul du rayonnement de fréquence ν émis par un ensemble d'électrons de vitesse v, il est donc sans inconvénient de négliger les trajectoires pour lesquelles $\frac{p}{v}$ est supérieur à $\frac{1}{\nu}$.

Il en résulte qu'on peut considérer la relation $2\pi\nu t < 1$ comme satisfaite dans tous les cas, et prendre

$$\cos 2\pi\nu t = 1 \qquad \text{et} \qquad \sin 2\pi\nu t = 0.$$

Dans ces conditions

$$\varphi_\nu = \frac{2e^2}{mpv}\cos\Phi,$$

$$\psi_\nu = 0.$$

comme

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma^2\,dt = 2\int_0^{\infty} (\varphi_\nu^2 + \psi_\nu^2)\,d\nu,$$

on peut dire que la portion de l'énergie R rayonnée dans la bande $d\nu$ par un électron (p, v) est

$$e_\nu(p, v)\,d\nu = \frac{2e^2}{3c^3}(\varphi_\nu^2 + \psi_\nu^2)\,d\nu = \frac{16e^6\,d\nu}{3c^3m^2v^2p^2}\cos^2\Phi,$$

ou encore, puisque $\cot\Phi = \frac{p}{p_0}$

$$e_\nu(p, v)\,d\nu = \frac{16e^6}{3c^3m^2v^2}\,d\nu\,\frac{1}{p_0^2+p^2}.$$

Considérons maintenant un ensemble d'électrons de vitesse v qui passent à des distances p variables du proton.

Soit $n(v)\,dv\,d\omega$ le nombre d'électrons de vitesse $(v, v + dv)$ contenue dans un angle solide $d\omega$, qui traversent en 1 seconde une surface de 1 cm² placée normalement à leur direction moyenne de propagation; le nombre total des électrons $(v, v + dv)$ qui passent à une distance du proton comprise entre p et $p + dp$ est

$$4\pi n(v)\,dv\,2\pi p\,dp.$$

L'énergie totale rayonnée sur la fréquence $(\nu, \nu + d\nu)$ par les électrons $(v, v + dv)$ sera donc

$$e_\nu(v)\,d\nu\,dv = 4\pi n(v)\,dv\,d\nu\,\frac{16\pi}{3}\,\frac{e^6}{c^3m^2v^2}\int_{p'}^{p''}\frac{2p\,dp}{p_0^2+p^2},$$

où le facteur

$$g = \int_{p'}^{p''}\frac{2p\,dp}{p_0^2+p^2} = \text{Log}\left[\frac{p_0^2+p''^2}{p_0^2+p'^2}\right]$$

dépend des limites inférieure p' et supérieure p'' qu'il est convenable d'attribuer à la distance p.

Plusieurs conditions permettent de fixer ces limites; on devra choisir dans chaque cas particulier celles qui sont les plus restrictives.

a. Nous avons vu qu'un choc de durée $\frac{p}{v}$ contribue d'une façon négligeable au rayonnement de période $T = \frac{1}{\nu}$ supérieure à $\frac{p}{v}$, ceci entraîne $p'' = \frac{v}{\nu}$.

b. p ne peut être supérieur à la distance moyenne, $p'' = (2N)^{-\frac{1}{3}}$ entre particules ($2N$ est le nombre de charges par centimètre cube).

Au delà de cette distance on cesse en effet d'avoir affaire à un choc binaire; l'action des protons et des électrons voisins devient prépondérante.

c. Enfin si p est supérieur à la longueur de Debye

$$p'' = \left(\frac{kT}{8\pi Ne^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

relative au plasma considéré, la charge d'espace fait écran à l'action individuelle du proton [6].

On vérifie facilement que la première limite, $p'' = \frac{v}{\nu}$, est prépondérante dans les espaces interstellaires où la densité électronique et la vitesse moyenne des électrons sont relativement faibles. La seconde limite $p'' = (2N)^{-\frac{1}{3}}$ intervient dans la couronne solaire où la densité est grande. La troisième condition ne jouerait un rôle que dans des milieux beaucoup plus condensés que ceux qui sont considérés ici.

Du point de vue classique rien n'empêche de prendre $p' \sim 0$; cependant lorsque p est faible, en particulier lorsque $pmv \sim \frac{h}{2\pi}$, il semble indiqué d'abandonner le point de vue classique et d'introduire la limite inférieure p' imposée par la quantification du moment

$$pmv = k\frac{h}{2\pi},$$

faisant $k = 1$, on obtient

$$p' = \frac{h}{2\pi mv}.$$

Remarquons ici que la formule

$$g' = \text{Log}\left(\frac{4kT}{h\nu}\right)^2 \qquad \text{(facteur de Gaunt)},$$

utilisée souvent [9], [10], [11], à la place de

$$g = \text{Log}\,\frac{p_0^2+p''^2}{p_0^2+p'^2}$$

se présente comme un cas particulier de cette dernière expression, mais n'est pas toujours valable.

Pour préciser cette parenté, il suffit de remarquer que g' résulte de la sommation

$$g' = 2\sum_{k=1}^{k=k''}\frac{k}{k^2+n^2} \quad (\textit{voir}\text{ par exemple [12], équ. 5.38});$$

où k est le nombre quantique azimutal défini plus haut et n, le nombre quantique principal de l'atome d'hydrogène ionisé défini par

$$\frac{1}{n^2} = \frac{h^2E}{2\pi^2me^4} \qquad \text{ou} \qquad n = \frac{2\pi e^2}{hv}.$$

k'' est la limite supérieure à attribuer à k et se trouve définie dans les mêmes conditions que $p''\left(k'' = \frac{2\pi mp''v}{h}\right)$.

Une valeur approchée de g' s'obtient en intégrant

$$g' \sim 2\int_{k=1}^{k=k''}\frac{k\,dk}{k^2+n^2} = \text{Log}\,\frac{n^2+k''^2}{n^2+1}.$$

Remplaçant k'' et n par leur valeur on prouve aisément l'identité de g et g'.

Ces deux expressions ne se réduisant au facteu

de Gaunt que dans le cas particulier où

$$\frac{p'}{p_0} = \frac{1}{n} = \frac{hv}{2\pi e^2} > 1,$$

(soit : $v > 2.10^8$ cm : s et $T > 10^5$ degrés environ), et où $p'' = \frac{v}{\nu}\left(\text{condition } k'' = \frac{1}{\lambda - 1} = \frac{E}{h\nu} \text{ de Gaunt [12]}\right)$, ce qui suppose $\frac{v}{\nu} < (2N)^{-\frac{1}{3}}$.

Cette dernière condition n'est réalisée que dans un milieu très dilué ou quand l'émission considérée est de longueur d'onde relativement courte.

Dans les deux cas importants qui nous intéressent (où l'on considère toujours des fréquences inférieures à 10^{11} c : s),

$$g = \text{Log}\,\frac{p_0^2 + p''^2}{p_0^2 + p'^2},$$

prend les formes suivantes :

a. Couronne solaire. — $T > 10^5$ degrés ($n < 1$, $p' > p_0$) :

$$g = \text{Log}\left[1 + \left(\frac{p''}{p'}\right)^2\right];$$

avec

$$p = (2N)^{-\frac{1}{3}}, \qquad p' = \frac{h}{2\pi m v},$$

on obtient

$$g \sim 2\,\text{Log}\,\frac{2\pi m v}{h(2N)^{\frac{1}{3}}},$$

b. Espaces interstellaires. — $T < 10^5$ degrés, ($n > 1$, $p' < p_0$) :

$$g = \text{Log}\left[1 + \left(\frac{p''}{p_0}\right)^2\right];$$

avec

$$p'' = \frac{v}{\nu}, \qquad p_0 = \frac{e^2}{mv^2},$$

on obtient

$$g \sim 2\,\text{Log}\,\frac{mv^3}{\nu e^2}.$$

Les variations de g pour deux cas particuliers sont représentés figure 2.

On peut étendre les résultats précédents au cas où les vitesses des électrons sont distribués suivant une loi de Maxwell.

On a

$$n_v\,\mathrm{d}v = 4\pi N_e\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2KT}}\, v^2\,\mathrm{d}v,$$

où N_e est le nombre d'électrons par centimètre cube, T, la température cinétique du milieu et où n_v, nombre d'électrons de vitesse v par centimètre cube est relié au nombre $n(v)$, défini précédemment, par la relation

$$n_v = 4\pi n v^2.$$

Soit N_i le nombre de protons par centimètre cube, la puissance émise par 1 cm³ du milieu sera alors

$$e_\nu\,\mathrm{d}\nu = N_i N_e\,\mathrm{d}\nu\,\frac{64\pi^2}{3}\,\frac{e^6}{c^3}\,\frac{KT}{(2\pi m K T)^{\frac{3}{2}}}$$
$$\times \int_0^\infty g\,\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2KT}}\,\mathrm{d}\left(\frac{mv^2}{2KT}\right).$$

La vitesse s'introduit dans le facteur g d'une manière assez compliquée, cependant g varie très lentement avec v et il est possible de le considérer comme constant, remplaçant par tout v^2 par sa valeur moyenne $\frac{3KT}{m}$.

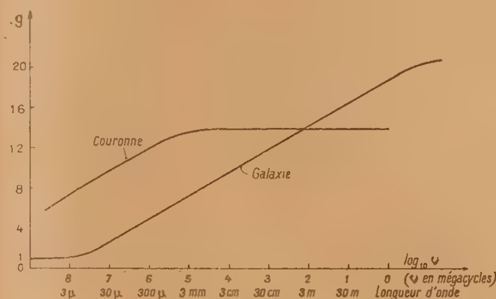


Fig. 2. — Variations du facteur correctif g en fonction de la fréquence dans le cas de la couronne ($T = 10^6$ degrés, $N = 10^8\ \text{cm}^{-3}$) et des espaces interstellaires ($T = 10^4$ degré, $N = 1\ \text{cm}^{-3}$).

On exprime généralement l'émission d'un milieu en fonction du coefficient $j_\nu\mathrm{d}\nu$: énergie rayonnée par seconde, par centimètre cube et par unité d'angle solide.

On obtient alors

$$j_\nu\,\mathrm{d}\nu = \frac{e_\nu\,\mathrm{d}\nu}{4\pi} = N_i N_e\,\mathrm{d}\nu\,\frac{8}{3}\,\frac{e^6}{c^3 m^2}\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{1}{2}} g.$$

Absorption par transitions « hyperboliques ». — Le phénomène d'émission qui se produit quand un électron passe au voisinage d'un proton implique en lui-même un mécanisme d'absorption que nous allons considérer maintenant.

A partir du coefficient d'émission j défini plus haut, on peut calculer directement le coefficient d'absorption $\varkappa$ correspondant, en appliquant le théorème de Kirchhoff. L'égalité entre l'énergie émise et absorbée par 1 cm³ du milieu ionisé en équilibre, dans un intervalle de fréquence $\mathrm{d}\nu$ et dans un angle solide $\mathrm{d}\omega$, s'écrit

$$j\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\omega = c\varkappa\rho\,\frac{\mathrm{d}\omega}{4\pi}\,\mathrm{d}\nu.$$

où $\rho = \frac{8\pi KT\nu^2}{c^3}$ est la densité du rayonnement noir à la température T. On suppose ici l'indice du milieu égal à l'unité pour la fréquence ν. Par

suite

$$\varkappa = N_i N_e \frac{8\pi}{3} \frac{e^6}{c} \frac{1}{(2\pi m K T)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\nu^2} g.$$

Cette absorption par transitions hyperboliques ne diffère pas de l'absorption que subissent les ondes électromagnétiques dans leur passage à travers un milieu ionisé (l'ionosphère par exemple). Cependant cette absorption classique a été calculée par Lorentz[13] d'une manière suffisamment différente pour que l'identité des deux phénomènes ait pu soulever quelques doutes [14]; aussi, semble-t-il intéressant d'étudier d'un peu plus près les deux aspects de ce problème.

Considérons un électron en mouvement dans le champ électrique $\vec{E} = \vec{E} \cos \omega t$ d'une onde électromagnétique. Au mouvement rectiligne uniforme qu'il possède en l'absence du champ E, se superpose le mouvement sinusoïdal de vitesse

$$v = -\frac{e}{m\omega^2} \frac{d\vec{E}}{dt}.$$

Ce mouvement correspond à une énergie cinétique acquise par l'électron aux dépens du champ

$$W = \int_0^t -e\vec{E}\vec{v}\, dt = \frac{e^2 E_0^2}{2m\omega^2} \sin^2 \omega t.$$

Cette énergie est d'ailleurs restituée au champ à la fin de chaque période, de telle sorte que la puissance moyenne $\frac{W}{T}$, absorbée par ce mécanisme, est nulle au bout d'un temps T suffisamment long. Au moment où l'électron entre dans le champ d'action d'un proton, la vitesse v, dans l'intégrale W se trouve modifiée; on peut dire qu'il se crée un déphasage entre $\vec{v}$ et $\vec{E}$ qui ne sont plus alors en quadrature. Entre le champ et l'électron prend place un échange d'énergie qui n'est pas nul en moyenne et qui peut être positif ou négatif suivant le signe du déphasage. Dans un cas il y a absorption, c'est-à-dire diminution de l'intensité du champ; dans l'autre, il y a émission, ou augmentation du champ : c'est l'émission induite (ou stimulée) qui peut être considérée comme une absorption négative. Calculée pour un grand nombre de chocs, la différence entre l'absorption et l'émission induite est essentiellement positive; en effet, toutes choses égales d'ailleurs, le déplacement de l'électron est plus grand quand le proton et le champ agissent dans le même sens (absorption) que lorsqu'ils opposent leur action (émission). Cette différence est l'absorption vraie, proportionnelle à l'intensité du rayonnement incident; seule, elle est effectivement observée et mesurable, et compense la perte d'énergie par rayonnement hyperbolique calculée plus haut.

Le calcul de l'absorption par transitions hyperbolique revient donc à calculer le déphasage moyen qui se crée entre le champ et le mouvement des électrons sous l'influence des chocs. C'est précisément le problème résolu par Lorentz [13] qui trouve que la vitesse moyenne des électrons sous l'influence du champ électromagnétique est

$$\vec{v} = -\frac{e}{m\omega} \frac{\omega + i\nu'}{\omega^2 + \nu'^2} \frac{d\vec{E}}{dt},$$

où ν' est la fréquence des collisions. On voit que cette vitesse moyenne n'est plus en quadrature avec le champ E. A la composante en phase, proportionnelle à ν', correspond l'absorption que l'on cherche à calculer.

Du courant électronique moyen

$$-Ne\vec{v} = -\frac{Ne^2}{m\omega} \frac{\omega + i\nu'}{\omega^2 + \nu^2} \frac{d\vec{E}}{dt},$$

on déduit la constante diélectrique

$$\varepsilon = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega} \frac{\omega + i\nu'}{\omega^2 + \nu'^2} = (n + iq)^2$$

et les équations

$$n^2 - q^2 = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2},$$

$$2nq = \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2} \frac{\nu'}{\omega^2 + \nu'^2},$$

qui donnent les indices de réfraction n et d'absorption q. Dans les atmosphères considérées ici, ν' est au plus égal à quelques unités par seconde et se trouve toujours tout à fait négligeable devant ω.

Par suite le coefficient d'absorption $\varkappa_1 = 2q\frac{\omega}{c}$ peut s'écrire

$$\varkappa_1 = \frac{1}{n} \frac{4\pi N e^2}{mc} \frac{\nu'}{\omega}.$$

Dans le cas où n est égal à 1, il est aisé de montrer que $\varkappa_1$ est identique à $\varkappa$, en remplaçant ν' par la valeur calculée par Chapman et Cowling [15] :

$$\nu' = \frac{\sqrt{2}\,\pi N_i e^4}{3 m^{\frac{1}{2}} (KT)^{\frac{3}{2}}} \operatorname{Log}\left[1 + \left(\frac{4KT}{e^2 (2N)^{\frac{1}{3}}}\right)^2\right].$$

La valeur du terme correctif

$$\operatorname{Log}\left[1 + \left(\frac{4KT}{e^2 (2N)^{\frac{1}{3}}}\right)^2\right]$$

est égale à la valeur

$$g = \operatorname{Log}\left[1 + \left(\frac{p''}{p_0}\right)^2\right]$$

obtenue en supposant $p' < p_0$ et la durée des chocs inférieure à la période d'une oscillation du champ incident $\left[p'' = (2N)^{-\frac{1}{3}}\right]$: conditions qui sont implicitement supposées réalisées dans le calcul de Lorentz.

Il ressort de cette discussion que les calculs de Kramers et de Lorentz ne sont que deux approches

différentes vers un même problème : Lorentz calcule directement l'absorption par transitions hyperboliques alors que Kramers déduit l'absorption du calcul de l'émission vraie.

D'autres types de collisions peuvent se produire dans les milieux ionisés; on peut montrer qu'ils apportent une contribution négligeable aussi bien à l'émission qu'à l'absorption. Par exemple lorsqu'un proton subit un choc contre un autre proton, il est, toutes choses égales d'ailleurs, beaucoup moins dévié qu'un électron par suite de sa plus grande masse M. L'émission correspondante est approximativement $\left(\frac{m}{M}\right)^2$ fois plus petite que celle que nous venons de calculer. Les chocs entre deux électrons produiront des déviations du même ordre que les rencontres électron-proton, cependant la conservation du moment pendant le choc montre que le rayonnement dipolaire de l'ensemble sera nul. Un atome neutre, enfin, présente pour un électron un rayon de choc beaucoup plus faible qu'un ion et l'action des atomes non ionisés pourra en général être négligé pour les atmosphères considérées ici. En raison de leur très faible densité, il ne semble pas non plus que les atomes lourds fortement ionisés qui existent dans la couronne solaire puissent avoir une action appréciable.

Émission et absorption dans un milieu d'indice différent de l'unité. — L'indice de réfraction d'un milieu ionisé qui contient N électrons par centimètre cube peut s'écrire

$$n = \sqrt{1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2}}.$$

Il peut être très inférieur à l'unité pour des ondes de pulsation voisine de $\omega_c = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m}}$, pulsation critique du milieu. Par exemple les régions basses de la couronne solaire où la densité est voisine de 10^8 électrons : cm^3 présentent un indice voisin de zéro pour des fréquences de l'ordre de 90 Mc. Il est intéressant de voir comment les formules précédemment établies, en supposant $n = 1$, se modifient quand l'indice diffère sensiblement de l'unité.

Nous avons vu que le calcul du coefficient d'émission j s'effectue en décomposant en intégrale de Fourier l'énergie émise au cours d'un choc électron-proton. Ceci revient à considérer le rayonnement total comme émis par un ensemble d'oscillateurs élémentaires; il est alors normal de penser que chaque oscillateur se comporte comme un dipôle classique, c'est-à-dire rayonne une puissance j' proportionnelle à l'indice n du milieu qui l'entoure.

On est donc conduit à poser

$$j' = nj.$$

On peut montrer que cette hypothèse satisfait d'autre part au théorème de Kirchhoff qui s'écrit

$$j' = \frac{u'\varkappa'\rho'}{4\pi},$$

où u' est la vitesse de transport de l'énergie;

$\varkappa'$ le coefficient d'absorption ;

ρ' est la densité d'énergie du corps noir

$$\rho' = \frac{8\pi\nu^2 KT}{u' v^2} \quad [16],$$

$v = \frac{c}{n}$ est la vitesse de phase.

Écrivant $\rho' = \rho\frac{c}{u'}n^2$, on obtient

$$j' = n^2\frac{c\rho}{4\pi}\varkappa'.$$

Mais comme $j = \frac{c\rho}{4\pi}\varkappa$, on voit que la condition $j' = nj$ entraîne $\varkappa' = \frac{\varkappa}{n}$ et *vice-versa*; or cette dernière relation est bien satisfaite d'après le calcul de Lorentz (p. 168).

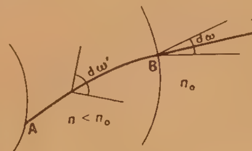


Fig. 3.

La formule générale

$$j' = nj = \sqrt{1 - \frac{Ne^2}{\pi m\nu^2}}\, N_i N_e \frac{8}{3}\frac{e^6}{c^3 m^2}\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{1}{2}} g,$$

montre que l'intensité du rayonnement diminue sur faibles fréquences. Quand la fréquence est inférieure à la valeur critique $\sqrt{\frac{Ne^2}{\pi m}}$, le milieu est purement réactif et ne rayonne aucune énergie.

Pour calculer le flux d'énergie $E_\nu\, d\nu\, d\omega$ effectivement rayonné par un milieu ionisé étendu d'indice quelconque dans une direction T, on est conduit à calculer l'intégrale

$$E_\nu\, d\nu\, d\omega = \int_{AB} j'\, e^{-\int_{MB} \varkappa' ds}\, ds\, d\nu\, d\omega',$$

prise le long du trajet AB suivi, à l'intérieur du milieu émissif, par le rayonnement qui sort suivant BT (*fig.* 3).

Si n_0 est l'indice du milieu où l'on observe le rayonnement qui sort dans l'angle $d\omega$, on a

$$d\omega' = \frac{n_0^2}{n^2}\, d\omega.$$

Comme

$$j' = n^2\frac{c\rho}{4\pi}\varkappa' = n^2 B\varkappa'.$$

où B est l'intensité du rayonnement noir, on peut écrire

$$E_\nu = n_0^2 B \int_{AB} e^{-\int_{MB} \varkappa' ds} \varkappa' ds.$$

En général $n_0 = 1$ et le flux d'énergie rayonnée ne dépend pas explicitement de l'indice du milieu émissif.

Si l'absorption totale est faible, c'est-à-dire si l'épaisseur optique $\tau = \int_{AB} \varkappa' ds$ est très inférieure à 1, on peut écrire $E_\nu = \tau B$.

Si l'absorption est grande, $\tau \gg 1$, on obtient $E_\nu = B$ le milieu rayonne alors, sur la fréquence ν, comme un corps noir dont la température de radiation serait égale à la température cinétique des électrons.

Il paraît à première vue paradoxal que des régions ou l'indice n est très faible, par exemple, correspondent à la fois à une émission $j' = nj$ faible, et à une absorption $\varkappa' = \frac{\varkappa}{n}$ élevée. Ce résultat qui, nous l'avons vu, satisfait au théorème de Kirchhoff (en raison de la faible densité d'énergie du rayonnement thermique) tient au fait que $j' = nj$ représente l'émission *produite à l'intérieur du milieu dans l'angle solide unité*, alors que $\varkappa' = \frac{\varkappa}{n}$ est proportionnel au rayonnement qui *sort du milieu dans l'angle solide unité* et comprend par suite les émissions produites à l'intérieur du milieu dans un angle solide $\frac{1}{n}$.

En d'autres termes, si l'on considère le rayonnement émis au voisinage *d'un point particulier* B de la surface dans une certaine direction BT, il est légitime d'utiliser l'épaisseur optique $\tau = \int \varkappa' ds$ qui tient compte implicitement de la condition $j' = nj$ et où $\varkappa' = \frac{\varkappa}{n}$ est effectivement proportionnel à l'émission reçue de chaque élément du trajet.

Si l'on considère au contraire l'émission reçue du milieu ionisé *observé dans son ensemble* il ne faut pas perdre de vue que la contribution de chaque région est en réalité proportionnelle à nj. Les deux points de vue apparemment contradictoires sont évidemment conciliés par le fait que la densité des trajectoires de rayonnement augmente avec l'indice.

Le premier point de vue est pratiquement à considérer quand on concentre l'observation sur un point particulier de la surface émissive (observation durant une éclipse par exemple), le second prévaut pour interpréter une observation globale du milieu rayonnant (observation normale du soleil sur ondes radioélectriques) (1).

Émissions gyromagnétiques. — Sous l'effet d'un champ magnétique, une particule de charge e, de masse m et de vitesses v se trouve animée d'un mouvement de rotation dont la fréquence $\nu = \frac{eH}{2\pi cm}$ est indépendante de sa vitesse. Chaque charge se comporte alors comme un dipôle et rayonne en moyenne sur la fréquence ν une puissance $R = \frac{2e^2}{3c^3}$ où Γ est la valeur moyenne de son accélération.

On voit que dans un milieu en équilibre cinétique la puissance, proportionnelle à v^2, rayonnée par les ions sera négligeable devant le rayonnement électronique. Celui-ci, qui puise toute son énergie dans l'agitation des particules est un rayonnement purement thermique. Tout ce qui a été dit précédemment sur le calcul de ce rayonnement est encore valable ici. Cependant le champ magnétique introduit une anisotropie qui affecte à la fois l'intensité du rayonnement et les conditions de sa propagation, il conduit comme on sait à considérer les comportements très différents de deux rayons polarisés elliptiquement en sens inverses : rayons ordinaires et extraordinaires. Dans le cas général le calcul complet de l'émission gyromagnétique est très compliqué. Cependant des approximations dues à Booker [19] donnent des expressions relativement simples pour les coefficients d'absorption $\varkappa_0$ et $\varkappa_e$ relatifs aux deux rayons et par suite, un moyen de calculer les épaisseurs optiques correspondantes.

Ce travail a été présenté sous une forme un peu différente comme partie d'une thèse de Physique soutenue à la Sorbonne le 21 janvier 1949 [20].

Il nous est très agréable de remercier ici le Professeur Yves Rocard qui nous a suggéré ces recherches ainsi que M. F. Haddock avec lequel nous avons eu d'intéressantes discussions sur le sujet.

Addition. — Plusieurs articles sont parus récemment, qui discutent la valeur du terme correctif g. G. Burkhardt, G. Elwert et A. Unsöld (*Z. Astrophysik*, 1949, **25**, p. 310) proposent des formules qui, bien qu'un peu différentes des nôtres, couduisent pratiquement aux mêmes résultats numériques. Il semble que ces auteurs n'aient pas tenu compte d'une erreur de calcul de Kramers et Gaunt, erreur mise en évidence, d'autre part par K. C. Westfold (*Phil. Mag.*, 1949, **40**, p. 698) ; cet auteur par contre aboutit finalement à des conclusions inexactes. Enfin R. Landshoff (*Phys. Rev.*, 1949, **76**, p. 904) parvient par une méthode différente à un résultat identique au nôtre, mais se borne à considérer le cas de milieux relativement condensés.

(1) Nous avons eu connaissance récemment d'un article où R. v. d. R. Wooley [17] traite d'une manière un peu différente le problème qui fait l'objet de ce paragraphe. Nous avons également publié une Note sur ce sujet [18] dans laquelle nous avons omis d'envisager l'influence d'une variation de l'indice.

Manuscrit reçu le 21 novembre 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] KRAMERS H. A. — *Phil. Mag.*, 1923, **46**, 836.
[2] KIEPENHEUER K. O. — *Nature*, 1946, **158**, 339.
[3] DENISSE J. F. — *La Revue Scientifique*, 1946, **84**, 1591.
[c] BAILEY V. A. — *Nature*, 1948, **161**, 599.
[5] PIERCE J. R. — *Jour. of Appl. Phys.*, 1948, **19**, 599.
[6] BOHM D. et GROSS E. P. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1851.
[7] HAEFF A. V. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1532.
[8] SMERD S. F. et WESTFOLD K. C. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 831.
[9] UNSÖLD A. — *Naturwissenschaften*, 1947, **2**, 37.
[10] WALDMEIER M. — *Experiencia*, 1948, **4**, 1.
[11] HENYEY L. G. et KEENAN P. C. — *Ap. J.* 1946, **91**, 296.
[12] GAUNT I. A. — *Proc. Roy. Soc.* (A), 1930, **126**, 654.
[13] LORENTZ H. A. — Théorie des électrons.
[14] SCHKLOWSKY J. S. — *Nature*, 1947, **159**, 580.
[15] CHAPMAN S. et COWLING T. G. — The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, 1939.
[16] BRILLOUIN L. — La théorie des quanta.
[17] WOOLLEY R. V. D. R. — *Supplement Aust. Journ. of Science*, 1947, **10**, 1.
[18] DENISSE J. F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 751.
[19] BOOKER H. G. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1935, **150**, 267.
[20] DENISSE J. F. — *Thèse de Physique*, Paris 1949.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 11, AVRIL 1950, PAGE 171.

VISCOSITÉ SUPERFICIELLE NON NEWTONIENNE. CHANGEMENTS DE PHASE PROVOQUÉS PAR LE GRADIENT DE VITESSE

Par M. JOLY.

Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur.

Sommaire. — On rappelle brièvement la théorie générale de la viscosité des couches monomoléculaires établie dans le cas d'une viscosité newtonienne. On montre que dans les conditions expérimentales habituelles la variation de la viscosité superficielle en fonction du gradient de vitesse ne peut pas être expliquée à l'aide de la théorie classique de la viscosité non newtonienne. Par contre, en utilisant le principe de la discontinuité des états moléculaires stables et en introduisant dans la théorie de Eyring les temps de relaxation correspondant aux changements d'état moléculaire, on peut rendre compte dans le détail des résultats expérimentaux et, en particulier, expliquer l'accroissement de la viscosité au cours du temps sous l'effet du laminage de la couche. On explique en même temps la diminution au cours du temps de l'aire moléculaire apparente de certaines couches superficielles lorsqu'elles sont soumises à un écoulement laminaire. On montre également comment l'action mécanique peut entraîner un changement d'état physique de la couche et en particulier l'apparition de plages solides.

Introduction. — J'ai précédemment développé [1] une théorie de la viscosité des couches monomoléculaires qui rend compte dans le détail des faits expérimentaux relatifs aux couches d'un grand nombre de composés organiques [2, 3, 4]. Cette théorie dérive de celle de Eyring [5, 6] par l'introduction d'un point de vue structural [1, 7, 8] et en particulier par l'adoption du postulat suivant [9, 10] : les molécules d'une couche ne peuvent exister que dans un nombre fini d'états d'équilibre stable i correspondant à une série discontinue d'états énergétiques et, corrélativement, ne peuvent occuper qu'une suite discrète d'aires moléculaires σ_i, ces aires étant précisément celles qui correspondent aux points de transformation des différents ordres.

Cette théorie de la viscosité superficielle est valable en toute rigueur pour les couches qui présentent une viscosité newtonienne, c'est-à-dire dont le coefficient de viscosité est indépendant du gradient de vitesse, et dont les propriétés ne varient pas au cours du temps.

Je me propose dans le présent travail d'étudier en fonction du gradient de vitesse et au cours du temps le comportement de couches dont les propriétés dépendant du traitement mécanique qu'elles subissent. La description des appareils et les principaux résultats expérimentaux sont exposés dans d'autres publications [11, 12].

Rappel de la théorie de Eyring. — Eyring assimile l'écoulement visqueux à un processus d'activation et y applique la théorie générale des vitesses de réaction [13].

Considérons un écoulement laminaire plan de type Couette. Soient λ_1, λ_2, λ_3, les distances intermoléculaires suivant trois directions orthogonales, λ_3 étant parallèle à la direction d'écoulement et λ_1 normal aux surfaces d'égale vitesse d'écoulement. Si f est la force de cisaillement par centimètre carré,

Δu la vitesse relative de deux surfaces d'égale vitesse voisines, g le gradient de vitesse et η le coefficient de viscosité, on a

$$\eta = \frac{f}{g} = \frac{f\lambda_1}{\Delta u}.$$

Soit λ la distance entre deux positions successives d'équilibre d'une molécule mobile (λ n'est pas nécessairement égal à λ_3 mais en est voisin). On suppose que la barrière de potentiel qui sépare ces deux positions est symétrique, son sommet étant à la distance $\frac{\lambda}{2}$. La force de cisaillement qui agit sur chaque molécule est $f\lambda_2\lambda_3$. Lénergie acquise par la molécule en parcourant la distance $\frac{\lambda}{2}$ est $\frac{1}{2}f\lambda_1\lambda_2\lambda_3$ L'effet de la force provoquant l'écoulement est donc de réduire la hauteur de la barrière de potentiel de $\frac{1}{2}f\lambda_2\lambda_3\lambda$ à la montée et de l'accroître de $\frac{1}{2}f\lambda_2\lambda_3\lambda$ à la descente.

Si ε_0 est l'énergie d'activation en absence de force de cisaillement, le nombre de franchissements de la barrière de potentiel, par seconde et dans n'importe quel sens, est

$$k = \frac{kT}{h}\frac{F_{\ddagger}}{F}e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}},$$

$F_{\ddagger}$ et F étant les fonctions de répartition des molécules dans l'état activé et dans l'état initial. (On suppose l'effet tunnel négligeable et le coefficient de transmission $\varkappa = 1$, c'est-à-dire que toute molécule qui arrive au sommet de la barrière retombe de l'autre côté). Dès que l'on applique une force de cisaillement, il y a lieu de considérer un nombre de franchissements dans le sens de la force $\overrightarrow{k}$ et un nombre de franchissements en sens contraire $\overleftarrow{k}$. On a

$$\overrightarrow{k} = k\,e^{\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}} \quad \text{et} \quad \overleftarrow{k} = k\,e^{-\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}}.$$

Comme $\Delta u = \lambda(\overrightarrow{k} - \overleftarrow{k})$, il vient

$$\Delta u = 2\lambda k \sinh\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT},$$

d'où

$$\eta = \frac{\lambda_1 f}{2\lambda k \sinh\left(\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}\right)}.$$

On sait, d'autre part, que l'on peut écrire

$$\frac{F_{\ddagger}}{F}e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{\delta F_{\ddagger}}{kT}},$$

$\delta F_{\ddagger}$ étant l'énergie libre d'activation par molécule. On a finalement

$$\eta = \frac{\lambda_1 fh\,e^{\frac{\delta F_{\ddagger}}{kT}}}{2\lambda kT\sinh\left(\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}\right)}.$$

Dans le cas des couches monomoléculaires la force de cisaillement se réduit à $f\lambda_2$ et le travail pour la distance $\frac{\lambda}{2}$ à $\frac{1}{2}f\lambda\lambda_2$, d'où avec les notations de nos précédents exposés l'expression suivante du coefficient de viscosité superficielle

$$\mu = \frac{f\lambda_1 h\,e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}}{2\lambda kT\sinh\left(\frac{f\lambda_2\lambda}{2kT}\right)},$$

$\Delta\mathcal{F}$ étant l'énergie libre d'activation par molécule.

En prenant $\lambda \sim \lambda_1$ et $\lambda_1\lambda_2 \sim \sigma$ aire moléculaire, il vient

$$\sinh\frac{f\sigma}{2kT} = \frac{fh\,e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}}{2\mu kT},$$

et puisque $f = \mu g$

$$\sinh\frac{\mu g\sigma}{2kT} = \frac{gh\,e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}}{2kT}.$$

Rappelons que les dimensions de η sont $ML^{-1}T^{-1}$ et celles de μ, MT^{-1}.

Variarion de la viscosité avec le gradient de vitesse. — Pour $\mu g\sigma \ll 2kT$,

$$\mu = \frac{h}{\sigma}e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}};$$

g disparaît, μ est indépendant de g et la viscosité est newtonienne. C'est le cas que nous avons étudié en détail précédemment [1, 3, 4, 10]. Pour $x \leq 0,25$, $\sinh x = x$ à 1 pour 100 près, donc la relation $\mu = \frac{h}{\sigma}e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}$ peut être considérée comme rigoureuse pour $\frac{\mu g\sigma}{2kT} \leq 0,25$. En unités Å g. s. on a $h = 6,55.10^{-11}$ et $k = 1,38$; à la température ordinaire $2kT \# 8.10^2$, Le régime sera donc newtonien pour $\mu g\sigma \leq 2.10^2$, condition qui entraîne $g \leq 3,05.10^{12}\,e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}}{400}}$ que l'on peut écrire $\Delta\mathcal{F} \leq 11550\text{-}921\log g$.

Pour que le régime soit newtônien il faut donc que le gradient de vitesse soit d'autant plus petit que l'énergie libre d'activation d'écoulement par molécule est plus grande; or on a vu [1, 10] qu'en gros cette dernière variait comme l'énergie d'interaction entre les molécules de la couche. Le régime cessera donc d'être newtonien pour des gradients de vitesse d'autant plus petits que la cohésion de la couche sera plus grande. Le gradient le plus élevé réalisé jusqu'à présent dans nos mesures étant $50\,s^{-1}$, le régime sera newtonien tant que $\Delta\mathcal{F} \leq 10000$. Ceci est en accord avec les valeurs de $\Delta\mathcal{F}$ que nous avons trouvées par la méthode d'écoulement pour les couches « newtoniennes » de corps gras [3, 7]

($\Delta\mathcal{F}$ compris entre 6000 et 9000 Å g. s.). Également en accord avec ce résultat, on sait que la valeur qui correspond pour les protéines à l'apparition du régime non newtonien dans la méthode d'oscillation est $\Delta\mathcal{F} = 10\,050$ Å g. s. [14, 15]. Remarquons que les raisonnements précédents supposent $\Delta\mathcal{F}$ indépendant de g, ce qui, nous le verrons, n'est vrai qu'en première approximation et pour des énergies d'interaction relativement faibles.

Envisageons maintenant l'autre cas extrême où $\mu g\sigma \geqslant 2kT$; on a alors

$$\sinh\frac{\mu g\sigma}{2kT} \sim \frac{1}{2}\,e^{\frac{\mu g\sigma}{2kT}}, \qquad \text{d'où} \qquad e^{\frac{\mu g\sigma}{2kT}} = \frac{gh}{kT}\,e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}$$

que l'on peut écrire

$$\mu g\sigma = 2\Delta\mathcal{F} + 4{,}606\,kT\log\frac{gh}{kT}.$$

Pour $x = 2{,}5$, $\sinh x = \frac{e^x}{2}$ à moins de 1 pour 100 près. La relation

$$e^{\frac{\mu g\sigma}{2kT}} = \frac{gh}{kT}\,e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}$$

peut donc être considérée comme rigoureuse pour

$$\frac{\mu g\sigma}{2kT} \geqslant 2{,}5,$$

soit à température ordinaire $\mu g\sigma \geqq 2.10^3$ condition qui entraîne

$$\Delta\mathcal{F} \geqq 12\,360 - 921\log g.$$

Dans les conditions de validité de la relation précédente, on peut écrire

$$\mu = \left(\frac{2\Delta\mathcal{F} - 23\,550}{\sigma}\right)\frac{1}{g} + \frac{1842}{\sigma}\,\frac{\log g}{g}.$$

Pratiquement, μ décroît constamment lorsque g croît; car, pour $\Delta\mathcal{F}$ et σ constants $\frac{d\mu}{d\sigma}$ s'annule pour une valeur extrêmement faible de g qui se trouve en dehors du domaine de gradient expérimentalement utilisable. La variation de μ avec g est moins rapide que l'inverse proportionnalité, et l'écart à l'inverse proportionnalité est d'autant plus grand que σ est plus petit.

Dans la région intermédiaire, il y aurait lieu d'utiliser la relation générale

$$\sinh\frac{\mu g\sigma}{2kT} = \frac{gh\,e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}}{2kT},$$

qui peut s'écrire

$$\Delta\mathcal{F} = 2{,}303\,kT\log\left[\frac{2kT}{gh}\sinh\frac{\mu g\sigma}{2kT}\right].$$

Remarquons que dans tous les cas étudiés expérimentalement jusqu'à présent pour les composés aliphatiques on a toujours $\mu g\sigma \leqslant 2.10^2$ (à moins d'admettre, ce qui semble peu vraisemblable, que l'unité cinétique est un agglomérat rigide d'un grand nombre de molécules). On devrait donc être toujours en régime newtonien, ce qui n'est pas le cas. La variation de μ avec g a donc une autre cause et la théorie de Eyring ne suffit pas pour en rendre compte.

Activation d'écoulement et discontinuité des états moléculaires stables. — Nous avons montré antérieurement [7, 9, 10] que dans les états condensés les molécules d'une couche monomoléculaire n'étaient toutes identiques entre elles que pour les états de la couche correspondant à un nombre fini de points singuliers des courbes isothermes pression superficielle-aire moléculaire. Ces points sont les points de transformation des différents ordres de la couche considérée et les états correspondants i des molécules sont les seuls états stables possibles. En tout autre point des isothermes la couche est formée d'un mélange de molécules dans deux états stables immédiatement voisins tels que i et $i+1$, et l'aire moléculaire apparente correspondante est

$$\sigma = (1 - x)\sigma_i + x\sigma_{i+1},$$

σ_i et σ_{i+1} étant les aires moléculaires aux points de transformations i et $i+1$ les plus proches de part et d'autre de σ, et x étant le rapport du nombre de molécules dans l'état $i+1$ au nombre total des molécules par unité de surface. On a vu qu'il en découlait que

$$\Delta\mathcal{F} = (1 - x)\Delta\mathcal{F}_i + x\,\Delta\mathcal{F}_{i+1}$$

en un point quelconque d'une isotherme [1].

J'ai montré, d'autre part, qu'au cours de l'écoulement, le passage d'une molécule (dans l'état d'équilibre stable i) de sa position initiale à une place libre voisine s'accompagne d'une transition momentanée de l'état i à un état voisin $i + k$ ($k \geqq 1$ et $\sigma_{i+k} < \sigma_i$), et qu'une partie de l'énergie d'activation d'écoulement correspond à cette transition. (Pour la signification précise de k on se reportera à [1] et [10].)

On peut donc considérer que l'état $i+k$ correspond à la forme activée de l'état i. D'autre part, d'après la théorie de Eyring [20], pour une couche au repos, la proportion de molécules activées est $e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}$. Il en résulte qu'en toute rigueur la composition d'une couche contenant N molécules au centimètre carré et dont le point représentatif sur l'isotherme correspond à

$$N(1 - x) \text{ molécules } i + Nx \text{ molécules } i+1$$

est

$$N(1 - x)\left(1 - e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_i}{kT}}\right) \text{ molécules } i$$
$$+ Nx\left(1 - e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_{i+1}}{kT}}\right) \text{ molécules } i+1$$
$$+ N(1 - x)\,e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_i}{kT}} \text{ molécules } i+k$$
$$+ Nx\,e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_{i+1}}{kT}} \text{ molécules } i+1+l,$$

et que, par suite, au lieu d'écrire

$$\Delta\mathcal{F} = (1-x)\Delta\mathcal{F}_i + x\,\Delta\mathcal{F}_{i+1}$$

on devrait écrire

$$\Delta\mathcal{F} = (1-x)\left(1-e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_i}{kT}}\right)\Delta\mathcal{F}_i + x\left(1-e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_{i+1}}{kT}}\right)\Delta\mathcal{F}_{i+1} + (1-x)\,e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_i}{kT}}\Delta\mathcal{F}_{i+k} + x\,e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_{i+1}}{kT}}\Delta\mathcal{F}_{i+1+l}.$$

La différence entre les deux valeurs est

$$(1-x)\,e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_i}{kT}}(\Delta\mathcal{F}_{i+k}-\Delta\mathcal{F}_i) + x\,e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_{i+1}}{kT}}(\Delta\mathcal{F}_{i+1+l}-\Delta\mathcal{F}_{i+1}).$$

Or l'expérience montre que les valeurs les plus faibles trouvées pour $\Delta\mathcal{F}_i$ sont supérieures à 4000 Å g. s.; par suite

$$e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_i}{kT}} < 4{,}5.10^{-5};$$

d'autre part, l'ordre de grandeur de $\Delta\mathcal{F}_{i+k}-\Delta\mathcal{F}_i$ ou $\Delta\mathcal{F}_{i+1+l}-\Delta\mathcal{F}_{i+1}$ est 10^3. On a donc bien le droit d'écrire

$$\Delta\mathcal{F} = (1-x)\Delta\mathcal{F}_i + x\,\Delta\mathcal{F}_{i+1}.$$

De même, dans le cas du mouvement de gradient g, la proportion de molécules activées (molécules franchissant la barrière de potentiel dans n'importe quel sens) est

$$2\cosh\frac{\mu g\sigma}{2kT}\,e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}$$

et, par suite,

$$\Delta\mathcal{F} = \Delta\mathcal{F}_{(g=0)} + 2\left[(1-x)\,e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_i}{kT}}(\Delta\mathcal{F}_{i+k}-\Delta\mathcal{F}_i) + x\,e^{-\frac{\Delta\mathcal{F}_{i+1}}{kT}}(\Delta\mathcal{F}_{i+1+l}-\Delta\mathcal{F}_{i+1})\right]\cosh\frac{\mu g\sigma}{2kT},$$

et pour $\frac{\mu g\sigma}{2kT}$ petit (ce qui est le cas dans toutes les expériences), on a encore

$$\Delta\mathcal{F} = \Delta\mathcal{F}_{(g=0)}.$$

On est donc contraint de faire intervenir un autre mécanisme pour expliquer la variation observée de μ avec g [12]. Revenons pour cela sur l'analyse du mécanisme de l'écoulement visqueux.

Gradient de vitesse et temps de relaxation. — Nous avons vu antérieurement [1] que, pour les états condensés, le passage d'une molécule i, de sa position initiale à une place voisine d'une file de molécules parallèle à la direction d'écoulement, s'accompagne de l'écartement temporaire de molécules des files voisines et qu'il y correspond dans l'énergie d'activation $\Delta\mathcal{F}_i$ un terme d'énergie de déformation du quasi-réseau hexagonal [1, 10] dont l'ordre de grandeur est voisin de $0{,}2\,W_{i+k}(r_i)$. [r_i distance réticulaire correspondant à l'état i et $W_{i+k}(r_i)$ énergie d'interaction entre une molécule dans l'état $i+k$ et ses voisines lorsque la distance intermoléculaire est r_i.] Rappelons en effet que l'énergie d'activation peut se décomposer en plusieurs termes : *a.* l'énergie nécessaire pour faire dans la couche un trou où puisse venir se placer une molécule activée voisine; *b.* l'énergie de translation d'une molécule; *c.* l'énergie de déformation du réseau et *d.* l'énergie de changement d'état d'équilibre.

Pour que les molécules écartées de leurs positions normales dans les files parallèles à l'écoulement reprennent leur position d'équilibre, un certain temps est nécessaire. Si un nouveau déplacement a lieu dans la file dont on examine l'écoulement avant que les molécules des files latérales n'aient repris leur position d'équilibre, l'énergie d'activation nécessaire pour qu'une molécule i passe à une place voisine ne sera plus $\Delta\mathcal{F}_i$ mais aura une valeur plus petite $\Delta\mathcal{F}'_i$.

La différence $\Delta\mathcal{F}_i-\Delta\mathcal{F}'_i$ comprendra en particulier l'énergie de déformation de réseau $0{,}2\,W_{i+k}(r)$ et la différence entre l'ancienne énergie de changement d'état d'équilibre $6[W_i(r_i)-W_{i+k}(r_i)]$ et la nouvelle $2[W_i(r_i)-W_{i+k}(r_i)]$ (il n'y a pas dans le deuxième cas changement d'état d'équilibre des molécules latérales puisqu'elles ne sont pas déplacées par la molécule mobile) [10]. On peut donc écrire

$$\Delta\mathcal{F}_i-\Delta\mathcal{F}'_i \# 4W_i(r_i)-3{,}8W_{i+k}(r_i).$$

Avec nos notations les W sont positifs et

$$W_i(r_i) > W_{i+k}(r_i)$$

puisque i est l'état stable correspondant à la distance réticulaire r_i.

Soit p_i la probabilité pour qu'une molécule i écartée de sa position normale par l'écoulement d'une molécule i n'ait pas repris sa position normale avant qu'une seconde molécule activée ne la dépasse au cours de l'écoulement. Si initialement toutes les molécules sont des molécules $i(x=0)$ $\Delta\mathcal{F}=\Delta\mathcal{F}_i$ doit être remplacé par

$$\Delta\mathcal{F} = (1-p_i)\Delta\mathcal{F}_i + p_i\,\Delta\mathcal{F}'_i = \Delta\mathcal{F}_i - p_i(\Delta\mathcal{F}_i-\Delta\mathcal{F}'_i)$$

et μ_i est remplacé par

$$\mu'_i = \frac{h}{\sigma_i}\,e^{\frac{\Delta\mathcal{F}_i-p_i(\Delta\mathcal{F}_i-\Delta\mathcal{F}'_i)}{kT}} = \mu_i\,e^{-\frac{p_i(\Delta\mathcal{F}_i-\Delta\mathcal{F}'_i)}{kT}},$$

d'où la diminution de μ.

Dans un écoulement de gradient de vitesse g les molécules d'une file parallèles à l'écoulement sont « dépassées » g fois par seconde par celles de la file voisine, la durée d'un franchissement est donc $\frac{1}{g}$. Si τ_i est le temps de relaxation de la molécule de la file latérale écartée de sa position normale, on

a $p_i = e^{-\frac{1}{g\tau_i}}$ par analogie avec la formule de Clausius [16, 17]. L'étude du mécanisme de l'écoulement [1, 10] nous a montré que l'écartement des molécules latérales de leurs positions normales entraînait le passage de ces molécules et de leurs voisines de l'état i à l'état $i + k$; le temps de relaxation τ_i peut donc être assimilé à la « vie moyenne » d'une molécule dans l'état $i + k$ à la périphérie d'un petit domaine de molécules $i + k$ réparties en un quasi-réseau hexagonal. Par suite, d'après la théorie de Frenkel [18], on a

$$\tau_i = \delta_i \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}\, e^{\frac{W_{i+k}(r_{i+k})}{kT}}, \qquad \text{avec} \quad \delta_i \# r_i,$$

m masse d'une molécule.

Pour des composés aliphatiques de 18 atomes de carbone sous pression suffisamment élevée pour que $\sigma_i = 20{,}5\ \text{Å}^2$, l'état $i + k$ correspond aux molécules complètement dressées sur la surface de l'eau ($r_{i+k} = 4{,}44\ \text{Å}$) et $W_{i+k}(r_{i+k})$ est voisin de 9 200 [1]; $\delta_i \# 5\ \text{Å}$, $m = 5 \cdot 10^{-22}$; et comme $\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i$ est de l'ordre de 10^3, on a $\tau_i = 1{,}36 \cdot 10^{-1}$ et pour

g	0,1	1	3	10	50
$\frac{\mu'_i}{\mu_i}$	1	1	0,8	0,3	0,115

On voit d'après l'expression du temps de relaxation qu'il varie extrêmement vite avec $W_{i+k}(r_{i+k})$. C'est ainsi que pour $\sigma_i = 20{,}5\ \text{Å}^2$ et une masse moléculaire voisine de 300 on a

$W_{i+k}(r_{i+k})$	8000	9200	12000	13200
τ_i	0,0068	0,136	150	3040

L'expression

$$\operatorname{Log}\frac{\mu'_i}{\mu_i} = \frac{3{,}8W_{i+k}(r_i) - 4W_i(r_i)}{kT \exp\left[\dfrac{1}{gr_i}\sqrt{\dfrac{kT}{2\pi m}}\, e^{-\frac{W_{i+k}(r_{i+k})}{kT}}\right]}$$

montre qu'il suffit de faibles variations des W pour entraîner de grands changements dans la courbe $\frac{\mu'_i}{\mu_i}(g)$ mais que $\frac{\mu'_i}{\mu_i}$ décroît constamment lorsque g croît. L'accord avec les courbes expérimentales est très satisfaisant, et ainsi que nous le montrons dans un autre Mémoire [12] les valeurs des temps de relaxation peuvent être déduites avec une bonne précision des courbes expérimentales $\mu(g)$.

Il est à noter que lorsque $W_{i+k}(r_{i+k})$ est grand (par exemple lorsqu'il y a possibilité de formation de liaison hydrogène dans la couche) la viscosité superficielle décroît extrêmement vite dès les plus petites valeurs de g pour rester ensuite à peu près constante. Ceci explique les valeurs relativement faibles de la viscosité que l'on observe avec certaines couches que l'on aurait pu supposer *a priori* très visqueuses; dans ce cas on observe également qu'il y a peu de variation de cette viscosité avec le gradient de vitesse. Mais surtout ceci explique le phénomène de « décollement » de l'anneau mobile très fréquemment observé; au démarrage il s'établit au voisinage de l'anneau mobile un gradient de vitesse qui est suffisant pour faire décroître localement la viscosité jusqu'à une très faible valeur alors que la couche au repos serait de viscosité élevée; il en résulte que le gradient de vitesse ne se transmet pas (ou extrêmement lentement) et que la majeure partie de la couche reste immobile tandis qu'une étroite couronne de couche est soumise à un gradient relativement élevé.

Il est souvent difficile d'éviter ce décrochage, même avec un démarrage très lent; il faut parfois plusieurs heures de rotation pour que le gradient de vitesse devienne uniforme. On observe pendant ce temps un lent accroissement de la viscosité apparente de la couche dû à la diminution de la valeur moyenne du gradient par suite de la croissance de la partie entraînée de la couche.

Pour des raisons de simplicité, on a fait le calcul précédent en supposant $x = 0$, c'est-à-dire que la couche est formée initialement de molécules toutes dans le même état i. Il est clair que dans le cas général les résultats sont analogues. On a

$$\underset{(g=0)}{\Delta\mathcal{F}} = (1 - x)\Delta\mathcal{F}_i + x\,\Delta\mathcal{F}_{i+1}$$

et

$$\Delta\mathcal{F} = \underset{(g=0)}{\Delta\mathcal{F}} - p_i(1 - x)(\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i) - p_{i+1}x(\Delta\mathcal{F}_{i+1} - \Delta\mathcal{F}'_{i+1}),$$

d'où

$$\frac{\mu'}{\mu} = e^{-\frac{p_i(1-x)(\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i) + p_{i+1}x(\Delta\mathcal{F}_{i+1} - \Delta\mathcal{F}'_{i+1})}{kT}},$$

avec

$$\tau_i = \delta_i \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}\, e^{\frac{W_{i+k}(r_{i+k})}{kT}}$$

et

$$\tau_{i+1} = \delta_{i+1} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}\, e^{\frac{W_{i+1+l}(r_{i+1+l})}{kT}},$$

$$p_i = e^{-\frac{1}{g\tau_i}}, \qquad p_{i+1} = e^{-\frac{1}{g\tau_{i+1}}}, \qquad \delta_i \# r_i, \qquad \delta_{i+1} \# r_{i+1},$$

$$\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i = 4W_i(r_i) - 3{,}8W_{i+k}(r_i),$$

$$\Delta\mathcal{F}_{i+1} - \Delta\mathcal{F}'_{i+1} = 4W_{i+1}(r_{i+1}) - 3{,}8W_{i+1+l}(r_{i+1}).$$

On voit que suivant les valeurs des W, des variations même petites de x peuvent entraîner des changements assez considérables dans l'allure des courbes $\mu(g)$. C'est pourquoi avec certaines couches, il suffit d'une très petite variation de la pression superficielle ou de la température pour provoquer une variation de viscosité de grande amplitude.

Évolution au cours du temps. Changement de phase par action mécanique. — Une des conséquences du mécanisme précédent est l'évolution de

la couche au cours du temps à gradient constant. Pour les valeurs élevées de τ_i la « composition » de la couche varie au cours du laminage et, par suite, sa viscosité varie avec le temps.

En effet, d'après le mécanisme que nous envisageons pour l'écoulement [1], entre les instants 0 et $0 + d\theta$ chaque molécule mobile effectue $g\,d\theta$ translations élémentaires (passage d'une position d'équilibre à la position d'équilibre immédiatement voisine). Il résulte du paragraphe précédent que la fraction $g(1 - p_i)\,d\theta$ de ces translations élémentaires entraîne le passage d'une molécule de l'état i à l'état $i + k$. La probabilité pour que l'une de ces molécules soit encore dans l'état $i + k$ au bout du temps t (l'instant zéro correspondant au début de l'écoulement) est $p = e^{-\frac{t-\theta}{\tau_i}}$; le nombre de ces molécules qui subsistent dans l'état $i + k$ est donc $g(1 - p_i)\,e^{-\frac{t-\theta}{\tau_i}}\,d\theta$, avec $p_i = e^{-\frac{1}{g\tau_i}}$. La proportion de molécules dans l'état $i + k$ après t secondes d'écoulement de la couche supposée initialement formée de molécules dans l'état i est donc

$$g\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\int_0^t e^{-\frac{t-\theta}{\tau_i}}\,d\theta = g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right).$$

La composition de la couche est donc N molécules i lorsque la couche est au repos, et, lorsque la couche a été soumise à un écoulement du gradient g pendant une durée t,

$$N\left[1 - g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)\right] \text{ molécules } i$$
$$+ Ng\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \text{ molécules } i + k.$$

Par suite, au lieu de $\Delta\mathcal{F} = \Delta\mathcal{F}_i$ on a

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{F} = {} & \left[1 - g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)\right] \\ & \times [\Delta\mathcal{F}_i - p_i(\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i)] \\ & + g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & \times [\Delta\mathcal{F}_{i+k} - p_{i+k}(\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}'_{i+k})] \\ = {} & \Delta\mathcal{F}_{t=0} + g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & \times [\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}_i + p_i(\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i) \\ & - p_{i+k}(\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}'_{i+k})],\end{aligned}$$

en négligeant les termes d'ordre supérieur. Il en résulte que

$$\frac{\mu}{\mu_{t=0}} = \exp g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \times \left[\frac{\left\{\begin{array}{c}\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}_i + p_i(\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i) \\ - p_{i+k}(\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}'_{i+k})\end{array}\right\}}{kT}\right].$$

La variation de μ en fonction de la durée de l'écoulement dépend donc essentiellement du signe du crochet. Dans le cas où W_{i+k} est très grand ($i + k$ état solide ou état comportant des liaisons hydrogène), $\Delta\mathcal{F}_{i+k}$ est grand devant les autres termes [10], le crochet est positif et $\Delta\mathcal{F}$ croît au cours du temps; la viscosité croît alors au cours du laminage sous gradient constant; c'est ce qui a été observé en particulier dans le cas des couches d'amide stéarique où l'effet est considérable, et dans le cas des couches d'alcool hexadécylique avec une intensité beaucoup moindre [12]. Ces faits confirment le point de vue suivant lequel il y aurait dans les états considérés de ces couches possibilité de formation de liaisons hydrogène. Lorsque W_{i+k} n'est pas dominant, l'effet est en général d'assez faible amplitude et son signe peut varier avec g suivant les valeurs relatives des $\Delta\mathcal{F}$ et des $\Delta\mathcal{F}'$.

La limite pour t_∞ de $\frac{\mu}{\mu_{t=0}}$ est

$$\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left[\frac{\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}_i + p_i(\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i) - p_{i+k}(\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}'_{i+k})}{kT}\right].$$

Dans le cas où τ_i est très grand, cette limite se réduit à $e^{\frac{\Delta\mathcal{F}'_{i+k} - \Delta\mathcal{F}'_i}{kT}}$. Comme en première approximation

$$\Delta\mathcal{F}_i \# 7W_i(r_i) - 5{,}8W_{i+k}(r_i)$$

et que

$$\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i \# 4W_i(r_i) - 3{,}8W_{i+k}(r_i),$$

on a sensiblement

$$\Delta\mathcal{F}'_i = 3W_i(r_i) - 2W_{i+k}(r_i)$$

et

$$\Delta\mathcal{F}'_{i+k} = 3W_{i+k}(r_{i+k}) - 2W_{i+k+m}(r_{i+k}).$$

Finalement le maximum de la limite de $\frac{\mu}{\mu_{t=0}}$ est

$$e^{\frac{3W_{i+k}(r_{i+k}) + 2W_{i+k}(r_i) - 2W_{i+k+m}(r_{i+k}) - 3W_i(r_i)}{kT}}$$

qui atteint des valeurs considérables lorsque l'état $i + k$ présente une forte cohésion.

Lorsque l'état $i + k$ correspond à une phase solide, on observe pendant l'écoulement de la couche initialement fluide et homogène l'apparition de plages solides qui croissent au cours du temps; mais l'écoulement est alors perturbé par ces plages solides et les valeurs trouvées pour la viscosité n'ont plus grand sens car on ne peut plus définir le gradient de vitesse avec précision. On assiste ici à un changement de phase, à température et pression constante, sous l'effet de l'activation d'écoulement; l'état ainsi obtenu est évidemment métastable; d'ailleurs si l'on maintient au repos la couche ainsi transformée, on observe une liquéfaction spontanée mais souvent extrêmement lente des plages solides.

Même lorsque le changement d'état d'équilibre stable d'une fraction notable des molécules au cours de l'écoulement n'entraîne pas un changement d'état physique visible de la couche (solidification),

il provoque, outre la variation de viscosité signalée plus haut, une variation qui peut être importante de l'aire de la couche sous pression constante.

En effet, les molécules qui passent de l'état i à l'état $i+k$ occupent l'aire σ_{i+k} au lieu de l'aire σ_i ($\sigma_{i+k} < \sigma_i$) tant qu'elles ne sont pas revenues dans l'état i. En outre, lorsqu'une molécule i se déplace sans avoir à écarter les molécules de files voisines parce que celles-ci ne sont pas encore revenues à leur position normale, tout se passe comme si l'aire qu'elle occupe était en moyenne $\sigma'_i = 1{,}07\,\sigma_i$ au lieu de σ_i [1]. Il en résulte que dans le cas d'une couche formée initialement de molécules dans l'état i, au lieu d'avoir $\sigma = \sigma_i$, on a après écoulement pendant la durée t,

$$\begin{aligned}\sigma = {} & \left[1 - g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)\right] \\ & \times [(1 - p_i)\sigma_i + 1{,}07\,p_i\sigma_i] \\ & + g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & \times [(1 - p_{i+k})\sigma_{i+k} + 1{,}07\,p_{i+k}\sigma_{i+k}] \\ = {} & \sigma_{t=0} + g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & \times [(\sigma_{i+k} - \sigma_i) + 0{,}07(p_{i+k}\sigma_{i+k} - p_i\sigma_i)].\end{aligned}$$

On constate que $g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)$ croît avec t, la limite étant $g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)$. Si τ_i est très petit ($g\tau_i < 1$), cette limite est très voisine de $g\tau_i$; par contre elle est atteinte très vite et pour ces deux raisons l'effet est inobservable. Si τ_i est très grand ($g\tau_i \gg 1$), la limite est très voisine de l'unité et est atteinte lentement. D'une façon générale $g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)$ est fonction croissante de $g\tau_i$. Par suite, dans tout le domaine où l'effet est observable (τ_i suffisamment grand), cet effet est une fonction croissante de τ_i et de g. Le maximum de l'amplitude limite de la variation d'aire est évidemment très voisin de $\sigma_i - \sigma_{i+k}$ et correspond à la transformation totale des molécules i en molécules $i+k$. Dans tous les cas d'évolution observable sous gradient constant, cette évolution se manifeste par une diminution de l'aire moléculaire apparente puisque pour τ_i suffisamment grand $0{,}07\,(p_{i+k}\sigma_{i+k} - p_i\,\sigma_i)$ est petit devant $\sigma_i - \sigma_{i+k}$ et que, par conséquent, le crochet dans l'expression de σ est négatif; c'est ce qu'on observe très nettement par exemple dans le cas de l'amide stéarique ou de l'alcool cétylique sous pression suffisante [12].

Le phénomène est évidemment qualitativement le même lorsque la couche est formée initialement de molécules i et $i+1$. On a alors

$$\begin{aligned}\sigma = {} & \sigma_{t=0} + (1 - x)g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & \times [(\sigma_{i+k} - \sigma_i) + 0{,}07(p_{i+k}\sigma_{i+k} - p_i\sigma_i)] \\ & + xg\tau_{i+1}\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_{i+1}}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{i+1}}}\right) \\ & \times [(\sigma_{i+1+l} - \sigma_{i+1}) + 0{,}07(p_{i+1+l}\sigma_{i+1+l} - p_{i+1}\sigma_{i+1})]\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{F} = {} & \Delta\mathcal{F}_{t=0} + (1 - x)g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & \times [\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}_i + p_i(\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i) \\ & \quad - p_{i+k}(\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}'_{i+k})] \\ & + xg\tau_{i+1}\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_{i+1}}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{i+1}}}\right) \\ & \times [\Delta\mathcal{F}_{i+1+l} - \Delta\mathcal{F}_{i+1} + p_{i+1}(\Delta\mathcal{F}_{i+1} - \Delta\mathcal{F}'_{i+1}) \\ & \quad - p_{i+1+l}(\Delta\mathcal{F}_{i+1+l} - \Delta\mathcal{F}'_{i+1+l})]\end{aligned}$$

et les courbes $\sigma(t)$ et $\mu(t)$ à g constant ont la même allure. En toute rigueur, il faudrait envisager le même processus pour les états $i+k$ et $i+l+1$ qui sont apparus au cours de l'écoulement et qui se transforment à leur tour en des états $i+k+m$ et $i+1+l+n$; on introduirait ainsi un terme correctif, mais l'allure du phénomène ne serait pas changée. Ce processus de changement d'état moléculaire ne se poursuit évidemment pas indéfiniment, le nombre d'états possibles étant limité par le nombre de degrés de liberté internes des molécules [9, 10]. Le processus s'arrête dès que l'un des états atteints est un état solide ou l'état fluide correspondant à la saturation de la couche.

Expression générale de la viscosité superficielle. — Il résulte des considérations précédentes que d'une façon générale on peut écrire

$$\begin{aligned}\sigma(t, g) = {} & (1 - x)\sigma_i + x\sigma_{i+1} \\ & + (1 - x)g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & \times \left[\left(1 + 0{,}07\,e^{-\frac{1}{g\tau_{i+k}}}\right)\sigma_{i+k} - \left(1 + 0{,}07\,e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\sigma_i\right] \\ & + xg\tau_{i+1}\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_{i+1}}}\right) \\ & \times \left[\left(1 + 0{,}07\,e^{-\frac{1}{g\tau_{i+1+l}}}\right)\sigma_{i+1+l}\right. \\ & \quad \left. - \left(1 + 0{,}07\,e^{-\frac{1}{g\tau_{i+1}}}\right)\sigma_{i+1}\right]\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{i+1}}}\right),\end{aligned}$$

avec

$$\tau_i = r_i\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}\,e^{\frac{W_{i,k}(r_i,\,l)}{kT}}.$$

$$\tau_{i+1} = \ldots \qquad \tau_{i+k} = \ldots \qquad \tau_{i+1+l} = \ldots$$

On a également

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{F}(t, g) = {} & (1 - x)\Delta\mathcal{F}_i + x\,\Delta\mathcal{F}_{i+1} + (1 - x) \\ & \times \left\{ e^{-\frac{1}{g\tau_i}}(\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i) \right. \\ & \quad \times \left[g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) - 1\right] \\ & \quad + g\tau_i\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_i}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & \quad \times \left[(\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}_i) \right. \\ & \qquad \left.\left. - e^{-\frac{1}{g\tau_{i+k}}}(\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}'_{i+k})\right]\right\} \\ & + x\left\{ e^{-\frac{1}{g\tau_{i+1}}}(\Delta\mathcal{F}_{i+1} - \Delta\mathcal{F}'_{i+1}) \right. \\ & \quad \times \left[g\tau_{i+1}\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_{i+1}}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{i+1}}}\right) - 1\right] \\ & \quad + g\tau_{i+1}\left(1 - e^{-\frac{1}{g\tau_{i+1}}}\right)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{i+1}}}\right) \\ & \quad \times \left[(\Delta\mathcal{F}_{i+1+l} - \Delta\mathcal{F}_{i+1}) \right. \\ & \qquad \left.\left. - e^{-\frac{1}{g\tau_{i+1+l}}}(\Delta\mathcal{F}_{i+1+l} - \Delta\mathcal{F}'_{i+1+l})\right]\right\}.\end{aligned}$$

Chaque { } comprend quatre termes dont deux croissent lorsque g croît tandis que les deux autres décroissent; d'où les différentes formes possibles des courbes $\Delta\mathcal{F}$ qui peuvent présenter maximum ou minimum. Le premier crochet de chaque accolade est négatif; le signe du second dépend des W et de g. Quand g devient très grand il est négatif ou bien petit devant le premier crochet puisque

$$\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_{i+k} = 7W_i(r_i) - 5,8W_i(r_{i+k}) - 3W_{i+k}(r_{i+k}) + 2W_{i+k+m}(r_{i+k}).$$

Il en résulte que $\Delta\mathcal{F}$ décroît pour les gradients de vitesse suffisamment grands et les durées d'écoulement suffisamment longues.

On voit que pour une même couche l'allure de la variation de $\Delta\mathcal{F}$ avec g et t peut changer considérablement pour de très petites différences de température et de pression (variation de T et de x). L'étude expérimentale [12] montre l'extrême variété des cas. En effet, comme $\mu = \frac{h}{\sigma} e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}}$, les relations précédentes indiquent que les courbes $\mu(g)$ dépendent non seulement de la température et de la pression, mais de la vitesse de variation de g, sans compter évidemment toutes les anomalies liées à la lenteur d'établissement des équilibres et des états stationnaires [12].

On a vu précédemment que

$$\Delta\mathcal{F}_i \neq 7W_i(r_i) - 5,8W_{i+k}(r_i)$$

et

$$\Delta\mathcal{F}'_i \neq 3W_i(r_i) - 2W_{i+k}(r_i);$$

d'où

$$\Delta\mathcal{F}_i - \Delta\mathcal{F}'_i = 4W_i(r_i) - 3,8W_{i+k}(r_i),$$

$$\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}'_{i+k} = 4W_{i+k}(r_{i+k}) - 3,8W_{i+k+m}(r_{i+k}),$$

$$\Delta\mathcal{F}_{i+1} - \Delta\mathcal{F}'_{i+1} = 4W_{i+1}(r_{i+1}) - 3,8W_{i+1+l}(r_{i+1}),$$

$$\Delta\mathcal{F}_{i+1+l} - \Delta\mathcal{F}'_{i+1+l} = 4W_{i+1+l}(r_{i+1+l}) - 3,8W_{i+1+l+n}(r_{i+1+l}).$$

$$\Delta\mathcal{F}_{i+k} - \Delta\mathcal{F}_i = 7W_{i+k}(r_{i+k}) - 5,8W_{i+k+m}(r_{i+k}) - 7W_i(r_i) - 5,8W_{i+k}(r_i),$$

$$\Delta\mathcal{F}_{i+1+l} - \Delta\mathcal{F}_{i+1} = 7W_{i+1+l}(r_{i+1+l}) - 5,8W_{i+1+l+n}(r_{i+1+l}) - 7W_{i+1}(r_{i+1}) - 5,8W_{i+1+l}(r_{i+1}),$$

et par suite $\mu(g, t)$ peut s'exprimer complètement en fonction des σ_i et des W_i.

On voit donc que toutes les propriétés mécaniques et l'évolution des couches monomoléculaires soumises à un écoulement laminaire peuvent être calculées à partir des σ_i et des W_i. Or nous avons vu dans des publications antérieures que les σ_i sont donnés par l'expérience puisqu'ils correspondent aux aires des points de transformation des différents ordres du film et que les W_i peuvent être calculés directement avec une assez grande précision [1, 3, 10] à partir des potentiels d'interaction des différents groupements fonctionnels.

Inversement, si l'on ne connaît pas les valeurs des W_i, l'étude expérimentale de la viscosité superficielle nous procure un moyen d'avoir des informations précises sur les énergies d'interaction entre les molécules de la couche [1, 2, 3, 10, 12], et en particulier nous permet de déceler la formation de liaisons hydrogène entre les molécules.

Pour conclure insistons à nouveau sur le fait que l'écoulement visqueux s'accompagne d'un changement de phase à l'échelle moléculaire, changement de phase qui peut se manifester directement à l'échelle macroscopique lorsque les énergies d'interaction intermoléculaire sont suffisamment grandes. Précisons en outre que ces phénomènes ne sont pas particuliers aux systèmes superficiels et que des comportements de même type peuvent être observés dans la masse de certains systèmes volumiques, aussi bien liquides purs que solutions colloïdales.

Manuscrit reçu le 22 décembre 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Joly M. — *J. Phys. Rad.*, 1946, **7**, 83 et 112.
[2] Joly M. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 206.
[3] Joly M. — Intern. Congress of Rheology, Scheveningen, 1948.
[4] Joly M. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 147.
[5] Ewell R. H. et Eyring H. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 726.
[6] Moore W. J. et Eyring H. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 391.
[7] Joly M. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 213.
[8] Dervichian D. — Surface Chemistry, Butterworths, Londres 1949, 47.
[9] Joly M. — Surface Chemistry, Butterworths, Londres 1949, 37.
[10] Joly M. — *J. Colloid Sc.* (sous presse).
[11] Chaminade R., Dervichian D., et Joly M. — *J. Chim. Phys.* (à paraître).
[12] Joly M. — *J. Chim. Phys.* (à paraître).
[13] Glasstone S., Laidler K. J. et Eyring H. — The Theory of Rate Processes, 1941, 477.
[14] Joly M. — Surface Chemistry, Butterworths, Londres 1949, 157.
[15] Joly M. — *Biochim. et Biophys. Acta*, 1948, **2**, 624.
[16] Frenkel J. — *Z. Physik*, 1924, **26**, 117.
[17] Dushman et Langmuir I. — *Phys. Rev.*, 1922, **20**, 113.
[18] Frenkel J. — Kinetic Theory of Liquids, Oxford, 1946, 5.

REMARQUES SUR LE MÉCANISME DE LA PHOSPHORESCENCE DANS LES CRISTAUX

Par Daniel CURIE.

Laboratoire de luminescence (Physique P. C. B.), Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — Dans cet article on se limite à l'étude du déclin de la phosphorescence de longue durée. Le phénomène est la superposition d'un phénomène essentiellement « monomoléculaire » (sortie des électrons des pièges) et de la rentrée des électrons dans les centres luminogènes; ce dernier phénomène est monomoléculaire si les électrons rentrent dans les centres auxquels ils appartenaient avant l'excitation et « bimoléculaire » s'ils peuvent rentrer dans un centre quelconque. On montre dans la première partie que la nature de ce second processus ne modifie pas essentiellement la forme de la loi observée de déclin. Cependant si la rentrée des électrons dans les centres est bimoléculaire, la recapture par les pièges sera favorisée et ce fait introduira une modification du déclin.

Dans une deuxième partie, on étudie d'une manière générale l'influence de la recapture. Le résultat en est évidemment un ralentissement du déclin, mais on présente des cas où la forme de la loi de déclin n'est pas modifiée, de sorte que l'étude du déclin doit être conjuguée avec d'autres études si l'on veut préciser simultanément la nature des distributions de pièges et l'importance du repiégeage.

Chemin faisant, on résume et discute certains aspects des théories modernes de la phosphorescence.

1. Lois de déclin mono- et bimoléculaires. — *a.* Dans le type de loi monomoléculaire, obtenu en supposant que les électrons préalablement portés du centre luminogène dans le niveau excité retombent du niveau dans le centre initial, le nombre ν d'électrons excités décroît avec le temps t suivant :

$$d\nu = -\alpha\nu\, dt$$

et le déclin de l'intensité lumineuse s'effectue suivant une exponentielle simple

$$I = -C\frac{d\nu}{dt} = I_0 \exp[-\alpha t]. \qquad (1)$$

$\frac{1}{\alpha}$ est la vie moyenne d'un électron dans le niveau excité.

Pour obtenir le type de loi bimoléculaire, on suppose que les électrons portés dans une bande de conductibilité du cristal semi-conducteur peuvent retomber dans un centre luminogène vide quelconque. Le nombre ν d'électrons excités étant égal à celui des centres vides, la loi de déclin est de la forme

$$d\nu = -\alpha\nu^2\, dt.$$

$$I = -C\frac{d\nu}{dt} = \frac{I_0}{\left(1 + \sqrt{\frac{\alpha I_0}{C}}\, t\right)^2}. \qquad (2)$$

Cependant la vie dans les niveaux excités est certainement très courte devant les durées de déclin observées expérimentalement. En l'absence d'une règle d'interdiction, si la largeur de la bande est γ, la durée de vie dans cette bande est de l'ordre de

$$t(s) = 10^{-15} : \gamma(eV) \qquad (\gamma t \sim h).$$

La largeur γ d'une bande de conductibilité est de quelques électronvolts, à laquelle correspond $t \sim 10^{-15}$ s. Des niveaux excités localisés seraient plus étroits, mais la durée de vie dans ces niveaux reste de l'ordre de 10^{-8} s.

Ce fait rend nécessaire l'introduction de niveaux métastables que l'on suppose localisés (pièges à électrons).

b. Considérons un électron dans un piège de profondeur E. Il est soumis à l'interaction des atomes environnants. Si l'on admet qu'il lui faut acquérir par agitation thermique l'énergie E pour s'échapper du piège (Mott et Gurney), la probabilité de sortie de l'électron par unité de temps est

$$p = s\, e^{-\frac{E}{kT}}. \qquad (3)$$

$\tau = \frac{1}{p}$ est la durée de vie moyenne de l'électron dans le piège.

La valeur de s pour les sulfures cristallins est d'environ $10^9\ s^{-1}$ [1]. Il s'ensuit que pour expliquer les durées de phosphorescence comprises entre quelques secondes et quelques heures il faut invoquer des pièges de profondeurs comprises entre 0,5 et 0,75 eV.

Observons en passant qu'on admet qu'un piège ne peut renfermer qu'un seul électron. Cependant, même si le niveau métastable est de largeur rigoureusement nulle, les électrons dans le piège obéissant

au principe d'exclusion, deux électrons de spins différents peuvent se trouver sur ce niveau. L'électron n'étant pas libre dans le cristal peut changer de spin. Si l'on néglige ce dernier fait, rien ne sera changé aux conclusions admises.

c. Supposons d'abord que tous les pièges aient même vie moyenne τ. Si un électron issu d'un piège ne peut que retomber sur un centre et ne peut pas être recapturé, le nombre d'électrons dans les pièges décroît avec la durée t de déclin suivant :

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]$$

et l'intensité lumineuse au temps t est

$$I = -C\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \frac{C n_0}{\tau}\exp\left[-\frac{t}{\tau}\right], \quad (4)$$

type de loi monomoléculaire. Si les pièges ont une répartition de vies moyennes continue, on aura l'expression

$$I = \int_{\tau=0}^{\infty}\frac{C}{\tau} n_{0\tau}\, e^{-\frac{t}{\tau}}\, \mathrm{d}\tau. \quad (5)$$

Il semble que les profondeurs des pièges soient réparties suivant un certain nombre de pics de Gauss, de largeur quelques centièmes d'électronvolt. De toute manière ce n'est pas les pièges les plus courts qui seraient les plus nombreux [2], [3], [4].

L'expression (5) s'obtient d'une manière générale comme superposition de phénomènes élémentaires monomoléculaires. Antonov - Romanovski et Ellickson-Parker ont étudié une superposition de k phénomènes bimoléculaires qui pourra être traduite par un système d'équations de la forme

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = -\alpha_i n_i \sum_k n_k \quad [5], [6],$$

n_i nombre d'électrons de « l'espèce » i à laquelle est affectée la constante α_i. Mais le sens physique de ce système d'équations n'apparaît pas clairement.

d. Ce mode de calcul suppose que le mode de retour des électrons dans les centres n'a aucune influence sur la loi de déclin. Autrement dit, « c'est e processus de relâché des électrons des pièges qui, étant le plus lent, commandera l'émission lumineuse ». (Urbach) [7].

Ce n'est pas si évident. Revenons au cas d'une vie moyenne unique τ des électrons dans les pièges et soit α la vie d'un électron dans le niveau excité. S'il n'y a pas repiégeage, il doit s'établir un équilibre de régime dans lequel le nombre $\delta\nu$ d'électrons sortant du niveau excité pourre tomber dans le centre est égal au nombre δn d'électrons sortant du piège pour montrer dans le niveau excité pendant le même temps $\mathrm{d}t$. On aura alors, entre les nombres n d'électrons dans les pièges et ν dans le niveau à vie courte, la relation

$$\frac{\nu}{n} \sim \frac{\alpha}{\tau}, \qquad \text{mais} \quad \delta\nu = \delta n,$$

d'où comme ci-dessus

$$I = I_0\, e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (6)$$

Cet équilibre sera établi en un temps de l'ordre de quelques α, c'est-à-dire avant que les mesures de déclin aient commencé.

S'il y a repiégeage ce résultat est conservé si l'électron ne peut retomber que dans le piège dont il vient de sortir. On verra que la valeur de τ est augmentée, mais la loi de sortie des électrons des pièges et la loi de déclin ne sont pas changées. Ceci n'est valable que si le niveau excité est localisé au voisinage d'un centre luminogène et si ce centre ne contient qu'un seul piège.

e. Mais plaçons-nous dans le cas où le niveau excité est une bande de conductibilité. Supposons pour simplifier qu'un électron a sensiblement la même probabilité de tomber de la bande dans n'importe quel piège ou centre vides du cristal phosphorescent.

Introduisons :

ν nombre d'électrons dans la bande;
n' nombre de pièges vides;
n'' nombre de pièges pleins;
$n = n' + n''$ nombre total de pièges;
$N = \nu + n''$ nombre de centres vides.

Le nombre d'électrons qui sortent de la bande est

$$\delta\nu = \alpha(N + n')\nu\, \mathrm{d}t. \quad (7)$$

Plus α est grand, plus la « vie » d'un électron excité est courte. On a aussi bien

$$\delta\nu = \alpha(\nu + n)\nu\, \mathrm{d}t.$$

Pendant le temps $\mathrm{d}t$, le nombre d'électrons qui sortent des pièges (de vie unique τ) pour monter dans la bande est

$$\delta n'' = \frac{n''}{\tau}\mathrm{d}t.$$

La variation du nombre d'électrons dans la bande est

$$\mathrm{d}\nu = \delta n'' - \delta\nu$$

et la variation du nombre des pièges pleins

$$\mathrm{d}n'' = \alpha n' \nu\, \mathrm{d}t - \delta n''.$$

On est ainsi ramené aux deux équations du premier ordre

$$\left.\begin{aligned} &\text{(A)} \qquad \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}t} = \frac{n''}{\tau} - \alpha(n+\nu)\nu \\ &\text{(B)} \qquad \frac{\mathrm{d}n''}{\mathrm{d}t} = \alpha(n - n'')\nu - \frac{n''}{\tau} \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

(*voir* la Note à la fin de cette première partie).

Connaissant ainsi n'' et ν en fonction du temps, on aura l'intensité lumineuse par

$$I = C\frac{\partial_0 \nu}{dt} = C\alpha N\nu, \tag{9}$$

$\partial_0 \nu = \alpha N \nu \, dt$ étant le nombre d'électrons retombant dans les centres pendant le temps dt.

Cherchons à résoudre le système (8) par approximations successives. Observons que la première approximation, obtenue en négligeant dans (B) le terme en ν (puisque $\nu \ll n''$), donne

$$n'' = n''_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right],$$

c'est-à-dire qu'elle revient à négliger le repiégeage. Il y correspond en portant dans (A) :

$$\nu = \nu_0 \exp[-\alpha n t] + \frac{n''_0}{\tau\alpha n - 1}\exp\left[-\frac{t}{\tau}\right].$$

En faisant un instant $n''_0 = 0$, nous voyons que la « vie » d'un électron dans la bande est $\frac{1}{\alpha n}$ qui est donc $\ll \tau$. Revenant à n''_0 non nul, nous avons à l'équilibre, atteint avant que les mesures aient pu commencer

$$\frac{\nu}{n''} = \frac{1}{\tau\alpha n} \ll 1. \tag{10}$$

A cette approximation, qui n'est valable qu'au début du déclin lorsque les pièges sont encore pleins, la décroissance de l'intensité $I = C\alpha N\nu$ s'effectue suivant

$$I = C\alpha n''\nu = I_0 \exp\left[-\frac{2t}{\tau}\right]. \tag{11}$$

La loi est encore exponentielle, mais l'application d'une formule type (4) donnerait des vies dans les pièges deux fois trop courtes.

L'effet du repiégeage est de provoquer une déviation de la loi exponentielle. Joignons à (A) et (B) la condition d'équilibre (10) établie en première approximation et qui se conserve aux approximations supérieures. Cette condition revient à écrire

$$d\nu \sim \left[\frac{n''}{\tau} - \alpha n \nu\right] dt = 0,$$

(B) donne alors

$$n'' = \frac{\tau n}{t + t_0} \qquad (t_0 = \text{const.})$$

et comme

$$\nu = \frac{n''}{\tau\alpha n} = \frac{1}{\alpha(t + t_0)}$$

est solution de (A) ces équations définissent rigoureusement la solution de (8) qui correspond à l'équilibre.

La loi de déclin est alors du type bimoléculaire (2)

$$I = C\alpha\left(1 + \frac{1}{\tau\alpha n}\right)n''^2 = \frac{\text{const.}}{(t + t_0)^2}. \tag{12}$$

Ce dernier résultat avait été déjà obtenu par Garlick et Gibson [8] par un raisonnement moins direct. On voit apparaître en outre le fait que l'intensité lumineuse est avec un tel schéma proportionnelle non au nombre des électrons piégés mais à son carré.

f. Pour le sulfure de zinc, substance à longue durée de phosphorescence la mieux étudiée, l'expérience ne confirme ni (6) ni (12), ce qui tient d'abord en partie à ce qu'il y a plus d'une profondeur de pièges.

Mais il faut aussi observer que, même si le niveau excité est une bande de conductibilité, on ne peut admettre comme ci-dessus que l'électron a la même probabilité de tomber de la bande dans n'importe quel piège ou centre.

Supposons que l'électron est rigoureusement libre de se mouvoir dans tout le cristal, ce qui est déjà certainement erroné. Il ne se déplacera en réalité que s'il est soumis à un champ électrique (dans l'étude de la conductibilité on introduit la mobilité d'un électron soumis à un champ). Dans les phénomènes de phosphorescence aucun champ n'est appliqué au cristal, l'électron est donc soumis au champ interionique. Ce champ en raison de son hétérogénéité ne peut déplacer l'électron sur plus de quelques mailles. Or s'il y a 1/10000e d'atomes de luminogène, il y a au plus un centre toutes les 20 mailles environ. Si ce point de vue est exact, l'électron sorti d'un centre ne pourrait donc rentrer que dans les quelques centres les plus proches, ce qui prohibe l'application d'un type de rentrée bimoléculaire aussi simple que (7).

Un raisonnement analogue peut s'appliquer aux pièges appartenant à des centres différents.

D'autre part, si l'on considère classiquement le piège (trou de potentiel) comme une cuvette dans laquelle tombe l'électron, il semble que les cuvettes les plus profondes pourraient être aussi les plus larges. Enfin, Randall et Wilkins, négligeant les arguments ci-dessus, ont conclu de l'étude de la montée de la luminescence sous excitation constante que les sections efficaces des pièges seraient un peu plus grandes que celles des centres (d'un facteur 1 à 2) [1]. Toutefois ces probabilités restent du même ordre et c'est le rapport du nombre des pièges vides au nombre des centres vides qui détermine l'importance du repiégeage, ce qui légitime l'hypothèse simplificatrice d'égaler en bloc toutes les sections efficaces de capture par pièges et centres.

En conclusion, nous étant placé dans les deux cas extrêmes, nous voyons que *le mode de rentrée des électrons dans les centres ne semble pas modifier la forme de la loi de déclin* (tout en modifiant la vie apparente des électrons dans les pièges) tandis que

le phénomène de repiégeage peut en modifier profondément l'allure.

Note. — Les équations (8) sont du type de celles données par de Groot [9] qui n'avait cependant pas fait l'hypothèse simplificatrice admise ici. Cela ne lui avait permis qu'une solution graphique.

J'ai de plus négligé d'envisager :

1° Les déplacements de trous positifs et les transferts d'énergie qui s'ensuivent selon la théorie de Riehl-Schön-Klasens. Prenons pour fixer les idées le cas du ZnS (Cu). Les transferts se font des centres « bleus » vers les centres « verts »; on admet qu'un trou positif fixé en un centre vert y reste, les électrons des bandes pleines ne pouvant acquérir une énergie suffisante pour arriver dans ce trou. (Il n'en est pas de même pour les trous dans les centres bleus.) Nos équations ne peuvent donc s'appliquer que quelques dizaines de secondes après le début du déclin, lorsque toute trace de luminescence bleue a disparu.

2° Les retours sans émission lumineuse. Comme ces retours sont responsables de l'extinction de la phosphorescence lorsque la température s'élève, nous pouvons les négliger aux températures [inférieures à 150° pour la luminescence verte du ZnS(Cu)] où ce phénomène ne se manifeste pas.

Si l'on en tient compte, il se traduit par une plus grande rapidité de déclin donc contre-balance l'effet du repiégegage. Peyrou a d'ailleurs montré que, contrairement à la théorie de Möglich et Rompe qui prévoit que la probabilité de retour sans émission est proportionnelle au carré ν^2 du nombre d'électrons excités, cette probabilité est proportionnelle à ν. Cet effet se traduit donc dans (8A) par un terme soustractif $c\nu$, c dépendant de la température à laquelle a lieu le déclin.

Admettons que, si le système (8) ainsi modifié possède une solution dans laquelle n'' et ν sont proportionnels, c'est celle-là qui correspond à l'équilibre. Cette solution existe effectivement (ce ne serait pas le cas si le terme était en $c\nu^2$) et elle est de la forme

$$n'' = \frac{\text{const.}}{e^{A(t+t_0)} - 1}, \qquad \text{d'où} \qquad I = \frac{\text{const.}}{[e^{A(t+t_0)} - 1]^2},$$

A dépend de τ, αn et de c; t_0 est fonction de l'intensité I au temps $t = 0$.

Au contraire, dans le cas d'un schéma monomoléculaire, le retour sans émission étant proportionnel à ν comme l'intensité lumineuse ne modifiera pas la forme exponentielle simple de la loi de déclin en ne changeant que le rendement de la luminescence (Kröger).

2. **Phénomène de recapture (repiégeage).** — *a.* Un électron sorti d'un piège peut-il retomber, soit dans ce piège, soit dans un piège quelconque? *A priori*, rien ne s'y oppose. Cependant il existe des arguments expérimentaux, soit en faveur de la capture, soit s'y opposant.

Contre la recapture : la loi de déclin s'exprime à nombre de termes égal avec une meilleure précision comme somme de termes exponentiels que comme somme de termes hyperboliques (Saddy [3]). D'autre part Randall, Wilkins, Garlick, Gibson, tant par l'étude de la loi de déclin que par celles des courbes de la thermoluminescence obtenue en élevant la température à vitesse constante, concluent à un repiégeage négligeable [1], [8].

En faveur de la recapture : On trouve des preuves fondées sur l'étude de la stimulation de la phosphorescence par les radiations infrarouges chez Urbach [10] (le nombre des photons lumineux émis est de l'ordre du 1 pour 100 des photons I-R absorbés) et chez Ellickson et Parker [11] (l'efficacité des radiations stimulantes est maximum pour certaines longueurs d'onde qui ne changent pas si l'on fait l'essai après un temps de déclin plus ou moins long). Je me propose d'étudier à ce point de vue les courbes de thermoluminescence obtenues après une durée de déclin plus ou moins longue.

On peut y joindre le fait suivant : L'illumination fugace produite dans le ZnS par l'application d'un champ électrique peut s'expliquer en admettant que le champ accroît la probabilité de sortie des électrons piégés. S'il n'y avait pas repiégeage, les pièges peu profonds seraient vides au bout d'un certain temps de déclin et le champ ne pourrait plus libérer d'électrons. Or l'illumination reste intense si l'on fait l'essai, le sulfure ayant au préalable séjourné plusieurs heures dans l'obscurité [12]. Cela semble indiquer que des électrons sortis des pièges à vie longue ont été repiégés dans ceux à vie courte.

Ces faits conduisent à rechercher des schémas de luminescence dans lesquels la recapture existe et ne modifie pas l'allure de la loi de déclin.

b. Examinons, qualitativement pour commencer, le phénomène de repiégeage en ne faisant aucune hypothèse ni sur la répartition des pièges ni sur le mode de liaison entre pièges et centres.

Supposons qu'au début du déclin les pièges soient tous remplis (définition de l'excitation à saturation). Les pièges de courte durée τ se vident avec leur période. Puis les pièges de durée plus longue τ' se vident, les électrons montant du piège dans une bande d'énergie plus élevée. Une partie retombe dans les centres, ce qui s'accompagne d'émission lumineuse. D'autres retombent dans les pièges qu'ils viennent de quitter, ce qui a simplement pour effet comme on le verra d'augmenter τ'. Une partie enfin retombe dans d'autres pièges, de préférence dans les pièges de durée courte τ qui sont déjà presque vides.

Comme $\tau \ll \tau'$, un *équilibre de régime* a eu le temps

de s'établir, le nombre d'électrons qui sortent par seconde des pièges τ est égal à celui qui y entre en provenant des pièges τ'. Donc l'intensité lumineuse due à la sortie des pièges τ décroît avec la même loi que l'intensité lumineuse due à la sortie des pièges τ'.

Si un électron sorti d'un piège τ ne peut revenir dans un piège τ' (ce qui ne se conçoit en cas de mécanisme bimoléculaire que si les pièges τ' sont encore pleins) le nombre des électrons dans τ' décroît avec la vie τ', le nombre des électrons dans τ décroît avec la vie imposée τ' et l'intensité lumineuse à ce moment du déclin où ce sont les pièges τ' qui fournissent la contribution prépondérante à l'émission (c'est-à-dire pratiquement un temps τ' après le début du déclin) décroît suivant l'exponentielle $e^{-\frac{t}{\tau'}}$.

S'il y a au contraire possibilité de retour des électrons des pièges τ sur les τ', la loi de déclin se trouve modifiée. Il y a toujours équilibre de régime mais la loi subira en général une déviation de l'exponentielle, la décroissance sera moins rapide que sans recapture. On en a vu un exemple en 1, *e*.

c. Voyons maintenant d'abord l'influence d'une « recapture monomoléculaire » (terme emprunté à Urbach [7]). L'électron ne peut retomber que dans le piège dont il est sorti ou dans un centre.

Soit n le nombre d'électrons dans les pièges de vie τ. Sans recapture on a

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right], \qquad I = -C\frac{dn}{dt} = I_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right].$$

Avec repiégeage : sur $\partial n = \frac{n}{\tau} dt$ électrons sortant des pièges, $\alpha\,\partial n$ sont repiégés et $(1-\alpha)\,\partial n$ retombent dans les centres, n vérifie l'équation différentielle

$$dn = -(1-\alpha)\partial n,$$

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\frac{\tau}{1-\alpha}}\right], \tag{13}$$

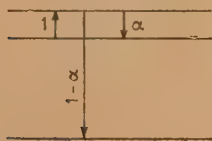


Schéma *a*.

I décroît avec la vie $\frac{\tau}{1-\alpha} > \tau$. On suppose que la probabilité de repiégeage α est constante au cours du déclin, ce qui avec ce schéma est naturel. L'étude du déclin ne donnera aucune indication sur le repiégeage, à moins que d'autres expériences aient permis d'atteindre la profondeur E des pièges, d'où τ par la relation (3).

Comme ici les pièges sont indépendants les uns des autres, dans le cas de plusieurs profondeurs de pièges la forme (5) se conserve.

d. Examinons ensuite un schéma renfermant deux profondeurs de pièges.

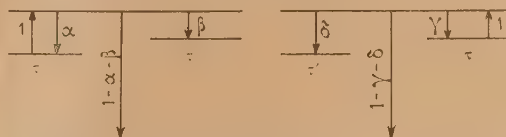


Schéma *b*.

En cas de non-repiégeage, les nombres d'électrons dans les pièges τ et τ' sont

$$n_\tau = n_{0\tau} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right], \qquad n_{\tau'} = n_{0\tau'} \exp\left[-\frac{t}{\tau'}\right]$$

et l'intensité au temps t

$$I = I_{0\tau} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] + I'_{0\tau'} \exp\left[-\frac{t}{\tau'}\right]. \tag{14}$$

En cas de repiégeage, on aura

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_\tau}{dt} &= -\frac{1-\gamma}{\tau} n_\tau + \frac{\beta}{\tau'} n_{\tau'}, \\ \frac{dn_{\tau'}}{dt} &= -\frac{1-\alpha}{\tau'} n_{\tau'} + \frac{\delta}{\tau} n_\tau. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

dont les solutions sont de la forme

$$\left.\begin{aligned} n_\tau &= n_{1\tau}\, e^{-u_1 t} + n_{2\tau}\, e^{-u_2 t}, \\ n_{\tau'} &= n_{1\tau'}\, e^{-u_1 t} + n_{2\tau'}\, e^{-u_2 t} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

et

$$I = C\left[(1-\alpha-\beta)\frac{n_{\tau'}}{\tau'} + (1-\gamma-\delta)\frac{n_\tau}{\tau}\right],$$

$$I = I_1\, e^{-u_1 t} + I_2\, e^{-u_2 t} \tag{17}$$

a conservé la forme (14). Si plus généralement le schéma comporte n pièges, I sera somme de n exponentielles comme s'il n'y avait pas repiégeage.

Si l'on fait $\tau = \tau'$, $\alpha = \beta = \gamma = \delta$, on doit retrouver les conclusions de *c*, à cela près que 2α est ici la probabilité de recapture. Cependant, l'équation caractéristique de (15) a toujours deux racines, à savoir

$$u_1 = \frac{1}{\tau}, \qquad u_2 = \frac{1-2\alpha}{\tau}.$$

mais en ce cas particulier le nombre des constantes arbitraires dans (16) diminue

$$n_\tau = n_1\, e^{-\frac{t}{\tau}} + n_{2\tau}\, e^{-(1-2\alpha)\frac{t}{\tau}},$$

$$n_{\tau'} = -n_1\, e^{-\frac{t}{\tau}} + n_{2\tau}\, e^{-(1-2\alpha)\frac{t}{\tau}}$$

et l'intensité lumineuse qui est proportionnelle à $n_\tau + n_{\tau'}$ décroît comme $\exp\left[-(1-2\alpha)\frac{t}{\tau}\right]$.

Plus généralement, dans le cas d'un nombre n aussi grand qu'on le voudra de pièges identiques, avec même probabilité de recapture dans n'importe quel piège, on aura

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{1-\alpha}{\tau}n_1 + \frac{\alpha}{\tau}n_2 + \frac{\alpha}{\tau}n_3 + \dots$$
$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{\alpha}{\tau}n_1 - \frac{1-\alpha}{\tau}n_2 + \frac{\alpha}{\tau}n_3 + \dots$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

n_i étant le nombre d'électrons au temps t dans le piège i; la caractéristique admet pour racines $u = \frac{1}{\tau}$ à l'ordre n-1 et $u = \frac{1-n\alpha}{\tau}$ à l'ordre 1, mais $N = \Sigma n_i$ vérifie

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1-n\alpha}{\tau}N, \qquad N = N_0 \exp\left[-(1-n\alpha)\frac{t}{\tau}\right]$$

et I qui est proportionnelle à N décroît comme $\exp\left[-(1-n\alpha)\frac{t}{\tau}\right]$ ($n\alpha$ probabilité totale de recapture).

Pour comprendre pourquoi ce schéma conduit à des conclusions différentes de 1, *e*, il nous faut rechercher les hypothèses arbitraires qu'il renferme implicitement.

En 1, *e* la probabilité de repiégeage était proportionnelle au nombre des pièges vides, elle augmentait avec le temps de déclin, d'où la déviation de la loi exponentielle. Ici elle est proportionnelle au nombre total des pièges, elle est supposée constante avec le temps, d'où la forme exponentielle. Cette dernière hypothèse ne se justifie que dans le cas suivant : les n pièges du schéma sont rattachés au même centre et ce centre est une fois ionisé : en ce cas l'électron détaché dans le niveau à vie courte peut tomber dans l'un quelconque des pièges qui sont tous vides. (De plus les considérations d'équilibre de régime développées en 2, *b* deviennent inapplicables). Si plusieurs électrons sont en jeu, il faut revenir à un mode de calcul analogue à 1, *e* qui entraîne une loi non exponentielle.

e. En résumé : Si la recapture existe, elle ralentit le déclin qui en général n'est plus représentable par une loi type monomoléculaire (Somme d'exponentielles). Mais il peut se présenter deux cas importants où la loi reste une somme d'exponentielles :

cas où l'électron retombe dans le piège qu'il vient de quitter;

cas où les pièges sont liés aux centres et où les centres sont une fois ionisés.

Même en ces cas les vies de pièges résultant de l'étude du déclin ne donneront pas d'indication précise sur leur profondeur réelle ni sur les probabilités de recapture, mais simplement une relation entre ces deux quantités.

Observons enfin que, du point de vue des expériences, la loi de déclin pourra toujours être représentée par une somme d'exponentielles en nombre suffisant, même si le déclin est par exemple du type hyperbolique. On serait tenté d'en conclure que cette décomposition n'a pas de sens direct. Cependant des considérations, d'ailleurs difficiles à préciser, sur le plus ou moins de régularité de la distribution de pièges obtenue à partir de cette décomposition et sur le plus ou moins grand nombre de termes exponentiels nécessaires pour avoir une représentation convenable du déclin, permettent de décider dans quels cas on peut se fier à cette décomposition pour affirmer que le type de déclin est bien monomoléculaire. Par exemple il paraît bien improbable que les décompositions en somme de termes exponentiels proposées [2], [3], [4] pour rendre compte du déclin de la phosphorescence de substances du type CaS(Bi) ou ZnS(Cu) ne correspondent pas à quelque chose de réel. Mais les vies moyennes ou les profondeurs de pièges indiquées ne sont correctes que si le repiégeage peut être négligé.

Note complémentaire. — Dans une Note aux *C. R. Acad. Sc.* [13], la distribution de pièges obtenue en interprétant le déclin de la phosphorescence d'un ZnS (Cu) [3, 4] a été étudiée de près à la lumière des idées ici exposées. Il s'est confirmé que la distribution des profondeurs de pièges se composait de deux pics apparemment de Gauss. Mais un phénomène bimoléculaire (repiégeage bimoléculaire) vient perturber le phénomène principal de sortie (monomoléculaire) des pièges et élargir la base apparente [telle qu'elle résulte de la décomposition (5)] de ces pics, à l'exception du bord de la distribution côté des grandes profondeurs, lequel correspond à des pièges de vie très supérieure aux autres et est en conséquence relativement peu perturbé. Le phénomène monomoléculaire reste cependant prépondérant. Ce sulfure présentait d'ailleurs, en axes $\log I$, $\log t$, une courbe de déclin d'apparence tout aussi approximativement linéaire que celles généralement invoquées en faveur du déclin purement hyperbolique $I = t^{-n}$, si l'on se bornait à considérer un facteur 100 de variation de t; mais sur un facteur 10^4 la complexité du phénomène apparaissait.

L'étude des « courbes de thermoluminescence » [8, 14], a permis aussi de conclure à la prépondérance d'un phénomène monomoléculaire : les courbes expérimentales et calculées en admettant un certain nombre de profondeurs discrètes de pièges ont même allure générale. Mais, au contraire de l'étude directe du déclin, cette méthode ne permet pas d'attribuer les différences, soit à l'existence de distributions de Gauss autour de ces profondeurs, soit à la perturbation apportée par un phénomène bimoléculaire.

En sens inverse, l'effet Riehl (rapport de l'inten-

sité de luminescence sous excitation à l'intensité d'excitation trop petit aux faibles intensités) s'explique aisément en luminescence bimoléculaire, en faisant intervenir une probabilité de rentrée sans émission lumineuse proportionnelle au nombre d'électrons excités, la rentrée avec émission étant proportionnelle au carré de ce nombre [15]. L'effet Riehl n'est toutefois pas incompatible avec une prépondérance de rentrée monomoléculaire dans les centres pourvu qu'il s'y ajoute une certaine probabilité de rentrée bimoléculaire : considérons un centre excité A situé loin des autres centres excités; si l'électron ne retombe pas immédiatement dans ce centre, ce qui s'accompagnerait très probablement d'émission lumineuse, un transfert d'énergie d'excitation peut se produire vers un des centres voisins B. Dès lors l'électron ne peut retomber que si son agitation l'amène au voisinage de B (petite probabilité de rentrée bimoléculaire s'ajoutant à la forte probabilité de rentrée monomoléculaire dans A). On conçoit qu'avant d'arriver en B il puisse arriver dans un centre « poison » et rentrer sans émission. Si maintenant les centres excités sont nombreux, l'électron a plusieurs centres de rentrée à sa disposition au lieu du seul centre B. Ainsi sous excitation intense les rentrées sans émission sont moins importantes que sous faible excitation. Aucune hypothèse n'a été faite ici sur la nature des transferts envisagés.

Manuscrit reçu le 14 novembre 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Randall J. T. et Wilkins M. H. F. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A. **184**, 365.
[2] Lenard P. et Kuppenheim. — *Hand. für exper. Phys.*, 1928, **1**, 188.
[3] Saddy J. — *Thèse*, Paris, 1947.
[4] Curie D. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 193.
[5] Antonov-Romanovski V. V. — *J. Phys. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1942, **2**, 157.
[6] Ellickson R. T. et Parker W. T. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 290.
[7] Urbach F. — Chap. 6, 128-129 de Solid Luminescent Materials. — *Cornell Symposium of the American Physical Society* (*C. S.*) (Wiley, 1948).
[8] Garlick G. F. J. — *C. S.* Chap. 5, 91. — Garlick J. F. G. et Gibson A. F. — *Proc. of Phys. Soc.*, 1948, **66**, 174.
[9] de Groot W. — *Physica.* 1939, **6**, 275.
[10] Urbach F. — *C. S.*, Chap. 16, 296.
[11] Ellickson R. T. et Parker W. T. — *C.S.*, Chap. 19, 331.
[12] Mattler J. — Travail en cours.
[13] Curie D. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1321.
[14] Williams et Eyring. — *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, **289**.
[15] Peyrou C. — *Thèse*, Paris, 1948.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 11, AVRIL 1950, PAGE 185.

ÉTUDE DES RAYONNEMENTS γ ET X ÉMIS PAR LE RADIOACTINIUM, L'IONIUM ET LE RADIOTHORIUM

Par Michel RIOU.
Institut du Radium, Paris.

Sommaire. — Par la méthode d'absorption sélective on montre que R Ac, Io et R Th émettent le rayonnement L caractéristique du radium. Les intensités relatives des principales raies L déterminées par cette méthode sont égales dans les trois cas et sont en bon accord avec les prévisions théoriques pour les spectres L émis après excitation par conversion interne de raies γ d'énergie inférieure à celle de la couche K.

L'évaluation de l'efficacité du compteur Geiger-Müller utilisé pour les rayonnements γ, après vérification à l'aide des raies de R Ac, permet de déterminer les intensités absolues des raies γ et L de Io et R Th. Les résultats sont en bon accord avec ceux qu'on peut obtenir à partir des données de la structure fine α; mais dans les deux cas le nombre des électrons de conversion dans la couche L déterminé par d'autres auteurs est nettement inférieur au nombre d'excitations de la couche L calculé à partir de la structure fine α et confirmé par l'intensité du rayonnement L.

1. **Introduction.** — L'étude des rayonnements X et en particulier des rayonnements L émis par les corps radioactifs naturels doit permettre de préciser l'origine de ces rayonnements : après avoir supposé qu'ils étaient dus à l'excitation externe des atomes constituant la source par les rayonnements β ou α, on a admis que dans la plupart des cas ces rayonnements sont dus à l'excitation de l'atome émetteur β ou α après la désintégration lorsque la conversion interne de raies γ expulse des électrons du cortège.

Si l'on admet la première hypothèse on doit observer entre autres les raies X caractéristiques de l'élément présent avant la désintégration tandis qu'avec la deuxième hypothèse, c'est les raies X de l'élément formé à la suite de la désintégration qui doivent être émises. C'est ce qui a été vérifié plusieurs fois, notamment par M. Frilley et Tsien San-Tsiang [1] dans leur étude par spectrographie cristalline du spectre L de fluorescence émis lors de la désintégration ${}_{82}\mathrm{Ra}D \xrightarrow{\beta} {}_{83}\mathrm{Ra}E$: on observe le spectre de l'élément 83 et non celui de l'élément 82.

D'autre part, les intensités relatives des diverses raies L doivent être différentes de celles obtenues avec les spectres X ordinaires, par bombardement électronique; le mode d'excitation étant différent, les probabilités d'excitation des couches L_{I}, L_{II} et L_{III} doivent être différentes. Ceci ne peut s'observer avec les raies K puisque la couche K est unique. Une étude précédente [2] faite avec l'ionium et le radioactinium a montré qu'il y avait effectivement une différence entre les spectres L ordinaires et les spectres dus à la conversion interne. J'ai repris cette étude en l'étendant au radiothorium [38] qui, comme l'ionium et le radioactinium, est émetteur α et isotope de thorium. Ces trois nuclides émettent des raies γ dont la conversion excite la couche L et on observe les raies L caractéristiques du radium, élément formé après les désintégrations.



$${}^{230}_{90}\mathrm{Th}\ (\mathrm{Io}) \rightarrow {}^{226}_{88}\mathrm{Ra} + \alpha,$$



$${}^{227}_{90}\mathrm{Th}\ (\mathrm{RAc}) \rightarrow {}^{223}_{88}\mathrm{Ra}\ (\mathrm{Ac}X) + \alpha,$$



$${}^{228}_{90}\mathrm{Th}\ (\mathrm{RTh}) \rightarrow {}^{224}_{88}\mathrm{Ra}\ (\mathrm{Th}X) + \alpha.$$

Enfin la détermination de l'intensité absolue des raies X et γ doit permettre d'obtenir les probabilités d'excitation des niveaux du noyau formé après la désintégration : on peut comparer les résultats obtenus de cette façon avec ceux obtenus par l'étude des raies électroniques de conversion et par celle de la structure fine des rayons α. Ces comparaisons, qu'on a rarement pu faire précédemment, sont de la plus haute importance pour l'étude de la conversion interne des rayons γ.

2. **Dispositif expérimental.** — *Compteurs.* — J'ai utilisé des compteurs Geiger-Müller à efficacité élevée pour les photons d'énergie inférieure à 100 keV. Ce sont des compteurs en bout (appelés aussi compteurs cloche) fermés sur un cercle de 2 cm de diamètre, par une feuille d'aluminium de 5 mg : cm² et remplis de xénon sous une pression de 9 à 18 cm de mercure et d'alcool sous une pression de 1 à 2 cm (*fig.* 1). Ces compteurs sont reliés à une échelle de 100 construite par le Commissariat à l'énergie atomique et ils ont un point de fonctionnement situé entre 1500 et 2000 V; leur palier a une longueur de 100 V environ avec une pente de 10 à 15 pour 100 pour 100 V. Par suite de la haute pression des gaz de remplissage ces compteurs sont très stables et l'un d'eux a pu être utilisé pendant un an.

Les sources sont placées à une distance de la fenêtre du compteur variant de 10 à 15 cm suivant les intensités. Le rayonnement est canalisé par deux diaphragmes de plomb de diamètre 1,2 et 1,8 cm et d'épaisseur 1 cm, les rayonnements β éventuels sont éliminés par un champ magnétique de 1700 gauss produit par un aimant permanent placé entre les deux canaliseurs.

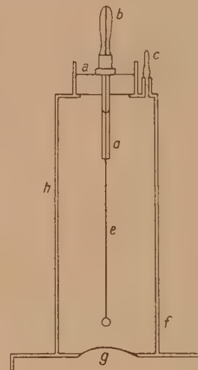


Fig. 1. — Compteur en bout à paroi mince : *a*, bouchon de pyrex; *b*, fiche banane; *c*, tube de remplissage; *d*, guine de pyrex; *e*, fil de tungstène de 0,15 mm; *f*, boule de pyrex; *g*, feuille d'aluminium de 20 μ; *h*, paroi en laiton. Échelle : 0,35.

Écrans sélectifs. — Pour séparer les raies d'énergie comprise entre 10 et 20 keV j'ai utilisé des écrans minces de 5 à 10 mg : cm² constitués, soit par des feuilles métalliques, soit par des carbonates ou oxydes en poudre diluée dans de la paraffine. Pour vérifier l'homogénéité et la valeur de la masse superficielle de ces écrans, j'ai étudié l'absorption du rayonnement K du nickel émis par le nuclide ${}^{64}_{29}\mathrm{Cu}$ (12,8 h) et le rayonnement L émis par le RaD, bien étudié par spectrographie cristalline [1]. Pour les rayonnements plus pénétrant j'ai utilisé des écrans plus lourds constitués par des oxydes en poudre fixée par évaporation d'une solution alcoolique de gomme laque.

3. **Préparation des sources.** — *Radioactinium.* — La source préparée par Mlle M. Perey, est extraite d'une préparation d'actinium en précipitant R Ac avec du cérium en milieu oxygéné et faiblement acide [3]. La source, contenant moins de 1 mg de matière, est déposée dans une coupelle de verre fermée par une feuille de mica de 0,01 mm d'épaisseur. L'intensité de la source (0,53 mC) est déterminée par la mesure faite avec une chambre d'ionisation β une fois que le R Ac est en équilibre avec l'actinium X et ses dérivés, la chambre d'ionisation ayant été spécialement étalonnée par Mlle Perey pour ces mesures.

Ionium. — La source est constituée par 100 mg d'hydrate d'ionium-thorium fraîchement purifié par Mme I. Curie du thorium X, du radium et du dépôt actif. Le mélange ionium-thorium contenant 9,1 pour 100 d'ionium, 1 g du mélange représente 1,5 mC d'ionium : l'intensité de la source est donc 0,11 mC. L'hydrate en poudre est déposé dans une cavité cylindrique de section 0,41 cm² creusée dans une plaque d'aluminium et recouverte d'une feuille mince de cellophane.

Radiothorium. — Étant donné les difficultés pour obtenir une source contenant suffisamment peu de matière et bien privée des dérivés du R Th, plusieurs préparations ont été nécessaires : ces préparations, consistent à éliminer du produit initial contenant R Th et ses dérivés, le dépôt actif par précipitation par H_2S et le Th X par précipitation du cérium par l'ammoniaque décarbonatée entraînant R Th et laissant Th X en solution. Les sources sont déposées dans une coupelle de verre fermée par du mica. Quand le R Th est en équilibre avec ses dérivés, l'intensité est mesurée au grand condensateur de l'Institut du Radium ou avec un compteur en filtrant les rayonnements γ par des écrans de plomb de 1 cm ou de 2 mm et en comparant avec des étalons de R Th dont les valeurs ont été déterminées suivant la méthode décrite par R. Bouchez [4].

4. Étude des rayonnements L. — Les courbes d'absorption dans le cuivre des rayonnements γ émis par l'ionium, le radioactinium et le radiothorium montrent qu'il existe dans les trois cas

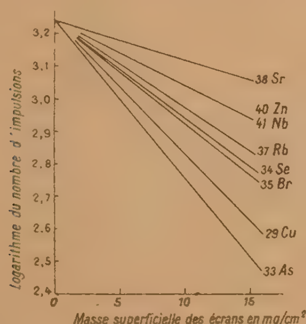


Fig. 2. — Absorption du rayonnement L émis par l'ionium.

un rayonnement intense d'énergie moyenne voisine de 14,5 keV. Pour analyser ce rayonnement j'ai cherché à encadrer les raies éventuelles par les discontinuités K de divers éléments en traçant les courbes d'absorption dans ces éléments. La figure 2 montre les résultats obtenus avec l'ionium, les courbes étant corrigées de l'effet de la paraffine contenue dans certains écrans et de la contribution des rayonnements énergiques; les courbes obtenues avec le radioactinium et le radiothorium sont analogues. Dans les trois cas le rayonnement de 14,5 keV s'identifie au rayonnement L du radium, comme le montre le tableau I où sont indiquées les longueurs d'ondes des discontinuités K entre lesquelles se placent les raies observées et les longueurs d'onde des principales raies L du radium.

TABLEAU I.

Analyse par absorption sélective des rayonnements d'énergie moyenne 14,5 keV émis par Io, R Ac, R Th.

Longueurs d'onde des discontinuités K (en U. X.).	Raies L du radium. Raie.	Transition.	λ (en U. X.).	Intensités en pour 100 (*). Io.	R Ac.	R Th.
1043 (33 As)...	α_2	$L_{III} M_{IV}$	1014	35	34	35
978 (34 Se)...	α_1	$L_{III} M_V$	1003			
918 (35 Br)...	β_4	$L_I\ M_{II}$	839	28	25	26
814 (37 Rb)...	β_2	$L_{III} M_V$	834			
814 (37 Rb)...	β_1	$L_{II}\ M_{IV}$	810	31	34	34
768 (38 Sr)...	β_3	$L_I\ M_{III}$	801			
687 (40 Zr)...	γ_3	$L_I\ N_{III}$	674	5		5
652 (41 Nb)...	γ_6	$L_{II}\ O_{IV}$	672			

(*) Les intensités sont différentes de celles publiées précédemment, une meilleure estimation de la masse superficielle des écrans de Se ayant été faite depuis. D'autre part, cette méthode de détermination des intensités relatives appliquée aux raies L de Bi émises par le Ra D donne $\alpha_1 : \beta_{1,2,3,4} = 100 : 150$, ce qui est en assez bon accord avec la détermination faite récemment [8] par spectrographie cristalline (100 : 180).

Le tableau I donne les intensités relatives des groupes de raies séparées par cette méthode. Ces intensités ont été calculées de la façon suivante : le nombre d'impulsions obtenues avec un écran de masse superficielle m, constitué par l'élément Z de coefficient d'absorption $\frac{\mu_i}{\rho}$ pour une raie i d'intensité effective I_i est égal à

$$n_Z = \Sigma I_i \, e^{-\frac{\mu_i}{\rho} m}.$$

Avec l'élément $Z + 1$ on aura un nombre d'impulsions

$$n_{Z+1} = \Sigma I_i \, e^{-\frac{\mu'_i}{\rho'} m}.$$

où les $\frac{\mu'}{\rho'}$ sont très voisins des $\frac{\mu_i}{\rho}$, sauf pour la raie n comprise entre les discontinuités de K des éléments Z et $Z + 1$. En extrapolant à partir de n_Z, n_{Z-1}, ..., la valeur n^0_{Z+1} qu'aurait n_{Z+1} s'il n'y avait pas de discontinuité d'absorption pour la raie n on peut écrire

$$n_{Z+1} - n^0_{Z+1} = I_n \left(e^{-\frac{\mu'_n}{\rho'} \frac{1}{\delta_K} m} - e^{-\frac{\mu'_n}{\rho'} m} \right).$$

δ_K étant la valeur du saut d'absorption pour la discontinuité K de l'élément $Z + 1$. En utilisant les valeurs des δ_K obtenues par Allen [6] on peut calculer les intensités effectives I_n. Pour obtenir les intensités réelles il faut tenir compte de la variation avec l'énergie de l'efficacité du compteur et de l'absorption dans la matière; dans le cas des sources épaisses d'ionium et de radiothorium le calcul montre du reste que ces deux effets s'annulent d'une façon très précise, sauf pour les raies $L\gamma$.

On voit d'après le tableau I que les intensités relatives sont identiques pour les rayonnements L émis par l'ionium, le radioactinium et le radiothorium aux erreurs expérimentales près. *Ces trois nuclides émettent donc les raies L du radium suivant les mêmes intensités relatives, le spectre L ne dépend pas de la nature des noyaux radioactifs,* mais seulement du numéro atomique de l'élément formé après la désintégration. Ceci conduit à admettre que dans les trois cas la couche L est excitée à la suite de la conversion interne de raies γ.

Les intensités relatives obtenues plus haut permettent de calculer la répartition des nombres de photons émis à partir des niveaux L_{I}, L_{II} et L_{III}. Pour cela on admet que les rapports d'intensité des raies provenant d'un même niveau L sont ceux obtenus avec les spectres L ordinaires des éléments lourds. D'après Compton et Allison [5] on aurait pour le thorium :

Couche L_{I} .... $\beta_4 : \beta_3 : \gamma_3 = 14 : 3 : 1$
Couche L_{II} .... $\beta_1 : \gamma_6 = 60 : 1$
Couche L_{III} .... $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_2 = 100 : 11 : 25$

Nos résultats donnent alors pour la proportion des photons L émis par l'ionium, le radioactinium et le radiothorium

$$L_{\text{I}} : L_{\text{II}} : L_{\text{III}} = 31 : 21 : 48. \qquad (1)$$

Alors que d'après les auteurs précédents on aurait pour les spectres L du thorium excité par bombardement électronique

$$L_{\text{I}} : L_{\text{II}} : L_{\text{III}} = 5 : 30 : 65. \qquad (2)$$

ce qui est nettement différent.

D'autre part on peut admettre que l'intensité des électrons de conversion dans les couches L_{I}, L_{II}, L_{III} déterminée par Arnoult [6] pour la raie γ de 40 keV du Th C'' donne le rapport des excitations primaires des différentes couches L par conversion interne

$$L_{\text{I}} : L_{\text{II}} : L_{\text{III}} = 90 : 8 : 2. \qquad (3)$$

La différence entre les proportions (1) et (3) s'explique si l'on admet l'existence de transitions sans rayonnement L_{I}-L_{II} et L_{I}-L_{III} par passages électroniques suivant l'hypothèse de Coster et Kronig [7] : dans l'atome ionisé en L_{I} un électron peut passer de L_{III} ou L_{II} à L_{I}, l'énergie libérée servant à expulser un électron d'une autre couche, M par exemple. Ces transitions doivent en effet augmenter la proprotion des photons L_{III} et L_{II}. L. Salgueiro et M. Valadares [8] ont récemment fait le calcul à l'aide de cette hypothèse en admettant la proportion (3) d'excitations primaires par conversion interne et ont obtenu $L_{\text{I}} : L_{\text{II}} = 0,93$, ce qui est en excellent accord avec les résultats (1). D'autre part les intensités relatives des raies L du bismuth émis par le Ra D à la suite de la conversion interne de raies γ ont été déterminées par ces auteurs à l'aide d'un spectrographe à cristal : l'accord est excellent avec les intensités des raies L du radium déterminées ici.

En appliquant le procédé de calcul de L. Salgueiro et M. Valadares et en utilisant les valeurs théoriques des rendements de fluorescence de Massey et Burhop [9] qui sont (avec $Z = 88$) 0,14, 0,53 et 0,37 pour les couches L_{I}, L_{II}, L_{III} respectivement, on obtient

$$L_{\text{I}} : L_{\text{II}} : L_{\text{III}} = 38 : 22 : 40,$$

ce qui est en bon accord avec le résultat expérimental (1). Cet accord n'est cependant pas décisif car le calcul a été fait en admettant que le rapport des excitations L_{I}, L_{II}, L_{III} est égal au rapport (3) qui est celui des électrons de conversion dans L_{I}, L_{II}, L_{III}; or il n'est pas certain que les deux proportions soient identiques car nous verrons (§ 8) que pour l'ionium et le radiothorium le nombre des électrons de conversion dans la couche L est notablement inférieur au nombre d'excitations de la couche L déterminé par l'intensité globale des photons L et la proportion des groupes de structure fine des rayons α.

5. **Intensité absolue des rayonnements γ et X émis par le radioactinium. Efficacité du compteur à xénon.** — Le rayonnement γ du radioactinium a été particulièrement bien étudié et s'est révélé très complexe. Par diffraction cristalline, M. Frilley [10] a isolé les raies suivantes : 258, 240, 208, 199, 113, 100,5, 79,5 57 et 50 keV; tandis que par analyse magnétique du spectre électronique de conversion interne Surugue [11] puis Ouang Te-Tchao et Surugue [12] obtiennent 30 raies d'énergie comprise entre 30 et 638 keV. D'autre part, Tsien San-Tsiang [13] avec une chambre d'ionisation à xénon, puis M. Bachelet et P. Savel [14] avec une chambre d'ionisation à argon sous haute pression ont étudié les rayonnements du R Ac par absorption et donné les intensités absolues des composantes qu'ils ont pu séparer (15, 50, 125 et 270 keV). J'ai repris cette méthode avec une source de 0,53 mC fraîchement préparée, essentiellement pour vérifier les valeurs en fonction de l'énergie de l'efficacité du compteur à xénon : les courbes d'absorption dans le plomb permettent de séparer deux composantes de coefficients d'absorption en centimètres carrés par gramme : 0,42 (280 keV) et 3,6 (126 keV), tandis

qu'avec les courbes d'absorption dans le cuivre on obtient les composantes de coefficients d'absorption 0,11 (290 keV), 0,33 (125 keV), 3,8 (50 keV) et 80 (14,5 keV), cette dernière composante étant constituée par le rayonnement L du radium déjà étudié. Les résultats de cette analyse sont en parfait accord avec ceux des auteurs précédents.

Pour obtenir l'intensité absolue de ces composantes il faut déterminer l'efficacité ε du compteur à xénon, ε étant défini par le rapport nombre d'impulsions/nombre de quanta pénétrant dans le compteur. Cette détermination est facile si l'on admet que le compteur agit uniquement par absorption des photons dans le xénon : cette condition est réalisée si le rayonnement est canalisé de façon à ne pouvoir atteindre les parois latérales en laiton du compteur, la feuille d'entrée en aluminium absorbant peu et étant assez éloignée de la région sensible; d'autre part, l'absorption dans l'alcool est négligeable, sauf pour les grandes énergies où il est facile d'en tenir compte. Le calcul se fait alors en remarquant que chaque fois qu'un photon est absorbé dans le xénon par effet photoélectrique ou effet Compton on obtient une impulsion et une seule : en effet les photons de fluorescence, les électrons Auger et les photons diffusés sont émis par rapport aux électrons photoélectriques ou Compton simultanément ou après un temps très inférieur au temps mort du compteur. L'efficacité sera donc égale à la fraction d'intensité du rayonnement absorbée dans la région utile du compteur, soit

$$\varepsilon = 1 - e^{-\frac{\mu}{\rho} m} = 1 - e^{-\frac{\mu}{\rho} 5,56\, p l . 10^{-3}} \qquad (1)$$

où $\frac{\mu}{\rho}$ est le coefficient d'absorption en centimètres carrés par gramme dans le xénon du rayonnement considéré, m la masse superficielle utile de xénon en grammes par centimètre carré, p la pression de xénon dans le compteur exprimée en atmosphère et enfin l la longueur utile du compteur en centimètres. La grandeur la plus délicate à déterminer est la longueur utile : elle doit être voisine de la longueur de la partie nue du fil axial, les effets perturbateurs (déformation du champ électrique au voisinage des extrémités et diffusion des électrons et photons produits par absorption) faisant varier la longueur utile en sens inverses. Pour le compteur utilisé dans ce travail

$$l = 4,5 \text{ cm}; \qquad p = 0,185 \text{ atm}.$$

J'ai vérifié avec ce compteur et deux autres compteurs de même forme mais remplis à une pression différente ou ayant une longueur de fil différente, que l'efficacité variait bien suivant la formule précédente, le rayonnement détecté étant le rayonnement L de l'ionium. On peut ainsi estimer que l'erreur faite en utilisant cette formule est inférieure à 8 pour 100.

La formule (1) suppose que le rendement en électrons du compteur est égal à 1 : en réalité avec le compteur utilisé le rendement est égal à $0,90 \pm 0,05$, d'après la détermination faite avec une source Ra $D + E + F$ émettant 10^5 rayons β du Ra E par minute dans l'angle solide 4π. Il faut donc multiplier l'expression calculée plus haut par un facteur 0,90.

Le calcul des intensités absolues est dès lors possible : il suffit de tenir compte de l'angle solide déterminé géométriquement $\left(\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{600}\right)$ et de l'absorption du rayonnement dans la fenêtre de mica fermant la source, l'air et la fenêtre d'aluminium du compteur qui oblige à multiplier par $(1 + \rho)$ l'intensité observé du rayonnement. L'intensité de la source étant 0,53 mC, soit $1,17 . 10^9$ désintégrations par minute, l'intensité absolue d'une composante qui produit N impulsions par minute sera en nombre de quanta par désintégration

$$\frac{N}{0,9\varepsilon} \frac{4\pi}{\Omega} (1 + \rho) \frac{1}{1,17 . 10^9}.$$

Le tableau II indique les résultats obtenus pour les diverses composantes ainsi que les résultats de Tsien San-Tsiang [13], Bachelet et Savel [14].

TABLEAU II.

Intensités absolues des rayonnements γ et X du radioactinium.

Composante (énergie en keV).	Nombre de photons par 100 désintégrations. Riou.	Tsien.	Bachelet, Savel.
14,5 (raies L)....	11 ± 2	10 ± 4	–
50...............	$2,9 \pm 0,8$	$2,6 \pm 0,8$	$5 \pm 2,5$
120...............	13 ± 4	23 ± 12	10 ± 3
280...............	50 ± 20	–	26 ± 5

On voit que l'accord est excellent, sauf pour la composante de 280 keV. On peut aussi comparer les résultats en confrontant les efficacités calculées d'après la formule (1) et celles obtenues en prenant les intensités absolues de Tsien, Bachelet et Savel :

Energie (en keV).	Efficacité calculée.	Efficacité déterminée d'après les résultats T. B. S.
14,5 ..	$0,28 \pm 0,02$	$0,31 \quad 0,10$
50.....	$0,070 \pm 0,006$	$0,08 \pm 0,02$
120.....	0,008	0,010
280.....	$1,3 . 10^{-3}$	$2,5 . 10^{-3}$

La formule (1) semble donner des efficacités trop faibles pour les énergies supérieures à 100 keV : ceci peut provenir du fait qu'on néglige l'effet paroi alors que les électrons secondaires énergiques créés aux deux extrémités du compteur peuvent pénétrer dans le volume utile et être comptés.

6. **Intensité absolue des rayonnements γ et X émis par l'ionium.** — Le rayonnement électromagnétique de l'ionium a d'abord été étudié par Chadwick et Russel [15] qui, par absorption dans l'aluminium, séparaient trois composantes d'énergie 4, 15 et 135 keV qu'ils assimilaient respectivement aux rayonnements M, L et K caractéristiques du thorium excités par les rayons α de l'ionium. Ward [16] a ensuite indiqué la présence d'une raie de $68,2 \pm 1$ keV séparée par absorption sélective dans les éléments 73 et 74 (Ta et W), en outre Ward a séparé un rayonnement plus énergique de 190 ± 20 keV. Ces raies ne peuvent être assimilées aux raies X et sont donc des raies γ.

Mme I. Curie [17] a récemment montré que le rayonnement de 15 keV se composait de raies pouvant s'identifier aux raies L de fluorescence du radium et a donné les intensités absolues de ce rayonnement et des raies γ de 68, 140 et 240 keV; dans ces expériences les rayonnements étaient détectés par des compteurs cylindriques en aluminium, dont l'un contenait à l'intérieur une feuille de plomb. D'autre part, J. Teillac [18] a observé à la chambre de Wilson le spectre des électrons de conversion de la raie de 68 keV dans les couches L, M et N.

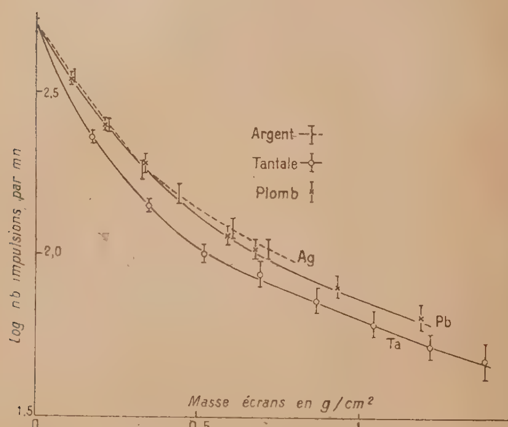


Fig. 3. — Absorption des rayons γ de l'ionium après filtration par 1 cm d'aluminium.

J'ai repris l'étude des rayonnements γ et X avec le compteur à xénon : pour l'étude du rayonnement L, le dispositif utilisé est celui décrit au début de l'article, les électrons émis par les dérivés du radium reformés depuis la purification étant éliminés par un champ magnétique. Pour étudier les rayonnements pénétrants qui sont peu intenses, on ne peut utiliser le champ magnétique, car ceci impose des angles solides trop faibles. J'ai donc étudié l'absorption de ces rayonnements en filtrant le rayonnement par 1 cm d'aluminium qui arrête tous les électrons puis en disposant des écrans d'argent, de tantale et de plomb et en absorbant enfin les électrons secondaires créés dans ces écrans par une feuille d'aluminium de 10 mg : cm² placée devant la fenêtre du compteur; l'angle solide utilisé est $\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{50}$. Les courbes d'absorption dans Ag, Ta et Pb obtenues de cette façon sont représentées sur la figure 3 : elles permettent de distinguer deux composantes dont les coefficients d'absorption en centimètres carrés par gramme et l'énergie sont donnés ci-dessous :

Ag.	Ta.	Pb.	Énergie.
$0,45 \pm 0,05$	$0,92 \pm 0,10$	$1,0 \pm 0,1$	190 ± 20 keV
$4.8 \pm 0,3$	$9 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,2$	68 ± 2 keV

Pour obtenir l'énergie on a utilisé les courbes d'Allen [6] pour l'énergie de 68 keV mais non pour celle de 190 keV car les coefficients d'absorption obtenus par Allen dans cette région sont trop élevés par rapport à un certain nombre de valeurs expérimentales; on a alors utilisé la formule de Gray pour le plomb [19], et celle de Hall pour l'argent et le tantale [20]. Les courbes d'absorption obtenues ne sont pas assez précises pour séparer la composante de 190 keV en deux raies.

Pour obtenir les intensités absolues il suffit d'utiliser les résultats obtenus dans le paragraphe précédent pour l'efficacité du compteur à xénon à condition de tenir compte pour les rayonnements de 68 et 190 keV de l'effet dû à la paroi d'entrée (44 mg : cm² d'aluminium) : comme cet effet n'est qu'une correction, l'efficacité correspondante peut s'estimer en calculant par la méthode approchée de Yukawa et Sakata [21] le nombre d'électrons secondaires créés dans la paroi qui peuvent pénétrer dans la région utile du compteur. Les efficacités du compteur pour les rayonnements de 68 et 190 keV sont respectivement

$$(2,8 + 0,2) \cdot 10^{-2} = 3 \cdot 10^{-2}$$

et

$$(1,8 + 0,7) \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3}.$$

D'autre part, il faut tenir compte de l'absorption des rayonnements dans l'air, dans la paroi d'entrée du compteur et essentiellement dans la matière constituant la source : à cause de ce dernier effet toute la masse active ne contribuera pas au rayonnement observé et l'on peut définir une masse utile M. Comme seul le thorium intervient pratiquement pour l'absorption, on peut prendre

$$M_u = \int_0^{m} S\, e^{-\frac{\mu}{\rho} m}\, dm = S \frac{1 - e^{-\frac{\mu}{\rho} m}}{\frac{\mu}{\rho}},$$

où m est la masse superficielle en thorium, $\frac{\mu}{\rho}$ le coefficient d'absorption dans le thorium du rayon-

nement considéré et S la section de la source. Comme dans le thorium il y a 9 pour 100 d'ionium et 1 g d'ionium correspond à 19 mC, le nombre de désintégrations utiles par minute sera si M_u est exprimé en grammes

$$n_u = 0{,}09 \times 0{,}019 \times 2{,}2 \cdot 10^{12} M_u = 3{,}8 M_u 10^9.$$

Pour le calcul de M_u on a utilisé les coefficients d'absorption de Th obtenus comme plus haut. Le nombre de photons par désintégration d'un rayonnement pour lequel on mesure N impulsions par minute sera égal à

$$\frac{N}{0{,}9\varepsilon}\,\frac{4\pi}{\Omega}(1+\rho)\,\frac{1}{n_u},$$

où ρ est un facteur tenant compte de l'absorption à l'extérieur de la source (*voir* paragraphe précédent).

Les intensités ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau II où l'on a reporté également les résultats de Mme I. Curie. On voit que l'accord est excellent.

TABLEAU III.

Intensités absolues des rayonnements γ et X de l'ionium.

Raie.	Nombre de photons par 100 désintégrations. Riou.	Mme I. Curie.
Raies L......	9 $\pm$ 2	10
68 keV......	0,50 $\pm$ 0,15	0,7
200 keV......	0,3 $\pm$ 0,1	0,2

7. Intensité absolue des rayonnements γ et X émis par le radiothorium. — Le rayonnement γ du radiothorium a d'abord été étudié par J. Thibaud [22] qui a isolé par spectrographie cristalline deux raies de 168 et 145 U. X. (73,8 et 85,5 keV). L. Meitner [23] a repris l'étude par cette même méthode et par celle de déviation magnétique des électrons provenant des couches L et M : elle a montré que le R Th émet deux raies de 140 et 145 U. X. (88,5 et 85,5 keV), la raie de 168 U. X. trouvée par J. Thibaud appartenant au Th B. Les deux raies de 140 et 145 U. X. ont été alors considérées comme les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ de l'élément 86 (radium); mais une nouvelle étude par spectrographie magnétique de J. Surrugue et Tsien San-Tsiang [24] a précisé l'énergie et l'intensité des raies électroniques et montré que ces raies étaient dues à la conversion interne de deux raies γ de 86,8 et 83,3 keV.

Pour vérifier l'existence de ces raies γ et obtenir les intensités absolues des divers rayonnements γ et X, j'ai repris l'étude par la méthode d'absorption sélective avec le même dispositif que celui utilisé dans le cas de l'ionium.

On a représenté sur la figure 4 la courbe d'absorption dans le cuivre du rayonnement γ, obtenue avec une source de 0,021 mC $\left(\text{angle solide } \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{40}\right)$. Cette courbe indique deux composantes de coefficients d'absorption 0,70 cm² : g (86 keV) et 95 cm² : g (14 keV); avec le plomb on observe une seule composante de coefficient d'absorption 2,3 cm : g (85 keV). Le rayonnement de 14 keV est le rayonnement L du radium déjà étudié.

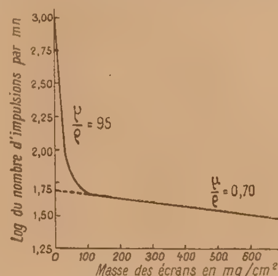


Fig. 4. — Absorption des rayonnements γ de RTh dans le cuivre.

TABLEAU IV.

Intensités absolues des rayonnements γ et X du radiothorium.

Raie.	Nombre de photons par 100 désintégrations.
Raies L.....	7 $\pm$ 1,5
83,3 keV....	1,8 $\pm$ 0,5
86,8 keV....	0,7 $\pm$ 0,2

Pour étudier le rayonnement de 86 keV j'ai filtré par un écran de cuivre de 99 mg : cm² et étudié l'absorption dans des écrans de Au ($Z = 79$), Hg (80), Tl (81), Pb (82) et Bi (83) de même masse superficielle (340 mg : cm²) : Hg absorbe moins que Tl lequel absorbe moins que Pb. Il y a donc émission de deux raies comprises, d'une part, entre les discontinuités K de Hg et Tl, d'autre part, entre celles de Tl et Pb, ce qui donne les énergies 84,00 $\pm$ 1,15 et 86,48 $\pm$ 1,33 keV. Ceci est en bon accord avec la détermination des énergies de ces deux raies par celle des électrons de conversion interne et montre que ces deux raies ne peuvent être les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du radium dont les énergies sont 88,47 et 85,48 keV [25]. Les courbes d'absorption permettent en outre de calculer le rapport d'intensité des deux raies et l'on trouve

$$\frac{86{,}8}{83{,}3} \simeq 0{,}35 \qquad \left(\text{alors que } \frac{K\alpha_1}{K\alpha_2} = 2\right).$$

Le calcul des intensités absolues de ces deux raies γ et du rayonnement L est basé sur la détermination de l'efficacité du compteur (§ 4, 5) en tenant compte de l'angle solide et de l'absorption dans la matière. Le tableau IV indique les moyennes des résultats

obtenus avec cinq sources différentes d'intensité comprise entre 3,27 et 0,02 mC (matière oxyde de cérium 1 à 7,5 mg : cm²).

8. **Discussion des résultats.** — La connaissance de l'intensité absolue des rayonnements L ne suffit pas pour déterminer le nombre d'excitations de la couche L par désintégration puisque la désexcitation peut se faire par émission de photons L ou d'électrons Auger : il faut connaître le rendement de fluorescence, c'est-à-dire le rapport du nombre de photons au nombre d'excitations. Les seules données expérimentales que l'on possède sur le rendement de fluorescence dans la couche L pour les atomes lourds sont ceux de Lay [26] et Küstner-Arends [27], ces données sont établies lorsqu'on excite la couche L par des rayonnements X et sont bien représentées par une formule empirique de Tellez-Plaseneia [28], qui donne pour l'élément 88

$$W_L = 0,39.$$

Mais il n'est pas sûr que les rendements de fluorescence ainsi obtenus soient valables lorsque la couche L est excitée par la conversion interne de raies γ, les rendements de fluorescence relatifs à chaque couche L_{I}, L_{II}, L_{III} étant différents et les probabilités d'excitation de chacune de ces couches n'étant pas les mêmes dans les deux processus d'excitation par rayonnements X et par conversion γ. En fait les calculs semi-empiriques de Kinsey [29] basés sur les probabilités d'excitation L_{I}, L_{II}, L_{III} par conversion γ et sur les déterminations théoriques et expérimentales des largeurs de niveaux montrent que les rendements de fluorescence sont très voisins dans les deux cas d'excitation. Le procédé de calcul des nombres de photons L_{I}, L_{II}, L_{III} de L. Salgueiro et M. Valadarès [8] donne 0,34 pour la valeur du rendement de fluorescence dans l'ensemble de la couche L excitée par conversion interne; comme on utilise les valeurs théoriques de Massey et Burhod pour les rendements de fluorescence dans L_{I}, L_{II}, L_{III} qui semblent inférieures de 10 pour 100 aux déterminations expérimentales (pour L_{III} 0,37 au lieu de 0,40 d'après Lay) le rendement de fluorescence dans l'ensemble de la couche L excitée par conversion interne serait plutôt 0,37. C'est ce nombre que nous adopterons; comme les estimations du rendement de fluorescence dans la couche L faites par différents procédés et en admettant des rapports d'excitations L_{I}, L_{II}, L_{III} différents conduisent à des résultats très voisins, l'erreur à craindre est assez faible, vraisemblablement inférieure à 10 pour 100.

Cas de l'ionium. — D'après l'étude de la structure fine des rayons α de l'ionium [29] et celle des rayonnements γ, le schéma de désintégration de l'ionium serait celui représenté par la figure 5.

A partir des résultats obtenus pour les intensités du rayonnement L et de la raie γ de 68 keV, on peut obtenir de la façon suivante la probabilité d'excitation du niveau nucléaire de 68 keV : comme les autres raies γ sont peu intenses et peu converties, l'excitation de la couche L est due uniquement à la conversion de la raie de 68 keV; d'autre part, on peut admettre (en première approximation) que le

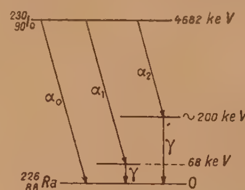


Fig. 5. — Schéma de désintégration de l'ionium.

rapport conversion M/conversion L est celui déterminé par le rapport d'intensité des électrons correspondants, soit environ 0,14 d'après Teillac [18]. La probabilité d'excitation du niveau de 68 keV est donc en additionnant les probabilités d'excitation des couches L, M et la probabilité d'émission de la raie γ

$$\left[1,14 \frac{9 \pm 2}{0,37} + 0,5\right] . 10^{-2} = 0,28 \pm 0,04.$$

Ce résultat est en accord excellent avec celui plus précis obtenu par la structure fine des rayons α : d'après la proportion du groupe α_1 la probabilité d'excitation est environ 0,25 (S. Rosenblum et M. Valadarès, communication privée). D'après ces résultats le nombre d'excitations des couches L, M, etc., et donc le nombre d'électrons de conversion devraient être égaux à 0,24 par désintégration : or les mesures directes faites par la méthode de Wilson [18] puis par la méthode de la plaque photographique à électrons [30] en comparant le nombre des rayons α et le nombre d'électrons donnent 0,10 ± 0,01 électrons par désintégration. Le fait que ces deux méthodes conduisent au même résultat rend très improbable l'explication du désaccord par une erreur expérimentale dans la détermination du nombre d'électrons.

C'est la première fois qu'on observe un tel désaccord pour les désintégration α (¹) : pour la transmutation Th $C \xrightarrow{\alpha}$ Th C'' où l'on possède des données sur la probabilité d'excitation du niveau nucléaire de 40 keV du Th C'', les intensités du groupe de structure fine α correspondant, du rayonnement γ de 40 keV, des électrons de conversion dans la couche L et enfin des photons L [28] concordent d'une façon très satisfaisante. Mais il faut remarquer que la transition γ de 40 keV du Th C'' ne présente

(¹) Un désaccord analogue existe dans le cas de la transmutation Ra$D \xrightarrow{\beta}$ RaE où l'on observe 0,72 photons L par désintégration et seulement 0,08 électrons L de conversion

pas d'anomalie au point de vue de la conversion interne puisque le rayonnement γ semble être un rayonnement dipolaire ou quadripolaire, ce qui est très habituel.

Par contre le rayonnement γ de 68 keV émis par l'ionium se présente comme un rayonnement très converti puisque le rapport d'embranchement de conversion est $\frac{N_e}{N_\gamma} = 17 \pm 4$. En adoptant la théorie habituelle de la conversion interne, c'est-à-dire dans ce domaine en extrapolant les courbes de Fisk [32] pour les polarités élevées on est conduit à admettre que le rayonnement de 68 keV a une polarité 2^3 ou plus vraisemblablement 2^4 (électrique) on retrouve cette polarité à partir du rapport $\frac{\text{électrons } L}{\text{électrons } M} = 7$ obtenu expérimentalement par Teillac, en utilisant les courbes théoriques de Ratier [33].

L'interprétation précédente semble à rejeter : elle conduirait en effet à admettre une différence des moments angulaires des deux niveaux excité de 68 keV et fondamental du noyau $^{226}_{88}$Ra égale à 4 en unités $\frac{h}{2\pi}$. Or les résultats expérimentaux sur l'intensité des groupes de structure fine α de Io semblent indiquer d'après la formule de Gamow [39] que la différence des moments angulaires des noyaux $^{230}_{90}$Io et $^{226}_{88}$Ra* (68 keV) est nulle. Comme les noyaux $^{230}_{90}$Io et $^{226}_{88}$Ra sont pairs-pairs, le moment angulaire de leur état fondamental est nul; celui de l'état excité $^{226}_{88}$Ra* est donc également nul. Finalement la transition de 68 keV serait du type $0 \to 0$ (c'est-à-dire entre deux niveaux de moment angulaire nul).

Les transitions de ce type n'obéissent pas à la théorie habituelle de la conversion interne, l'émission d'un rayonnement γ étant strictement interdite. On distingue théoriquement deux cas :

1° Il y a émission d'électrons de conversions : la probabilité d'une telle transition calculée par Fowler [34], conduit dans le cas présent à une période de 10^{-8} s. On ne devrait observer aucun photon γ dans ce cas;

2° Il y a émission simultanée de deux photons ou de deux électrons, ou enfin d'un photon et d'un électron; on observe toujours un spectre continu de photons ou d'électrons au lieu des raies habituelles.

Le calcul des périodes correspondantes peut se faire à l'aide des formules de Sachs [35] avec un grand arbitraire dû à la présence de l'énergie d'un niveau intermédiaire dans ces formules : en prenant comme cet auteur une valeur de cette énergie égale à 1 MeV on trouve que l'émission de deux quanta est la plus probable et a une période de 1 h. On devrait observer dans ce cas un spectre continu de photons très intense, d'énergie maximum 68 keV, et pratiquement pas d'électrons. Ceci est en désaccord avec les résultats expérimentaux.

Le cas d'un spectre continu d'électrons d'intensité notable est également à rejeter puisque ce spectre aurait pour les électrons L une énergie maximum égale à 68 keV $- 2\,W_L = 30$ keV alors que les électrons observés ont une énergie voisine de 68 keV $- W_L = 49$ keV. Il reste donc le cas d'un spectre continu d'électrons et de photons émis simultanément, possédant des maxima très prononcés du côté des énergies maximum (68 keV pour les photons, 49 keV pour les électrons L) : les maxima symétriques du côté des faibles énergies ne pouvant être observés, ce cas est compatible avec les résultats expérimentaux. Mais la théorie actuelle des transitions $0 \to 0$ ne permet pas de calculer avec certitude la forme du spectre et la période correspondante; l'hypothèse précédente ne peut donc être étayée par aucune considération théorique précise.

Cas du radiothorium. — D'après l'étude de la structure fine α du radiothorium [36], et celle des rayonnements γ, le schéma de désintégration du radiothorium serait celui représenté par la figure 6

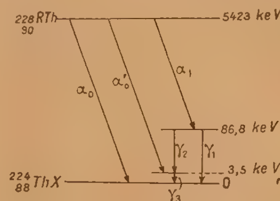


Fig. 6. — Schéma de désintégration du radiothorium.

[on admet l'existence du niveau de 3,5 keV d'après l'élargissement de la raie α_0 et d'après la différence d'énergie des raies γ_1 (86,8 keV) et γ_2 (83,3 keV), la raie γ_3 de 3,5 keV n'a pas été mise en évidence jusqu'ici].

La probabilité d'excitation du niveau nucléaire de 86,8 keV peut se calculer à partir de la somme des intensités des raies γ_1 et γ_2, compte tenu de la conversion. En faisant un calcul analogue à celui fait dans le cas de l'ionium, à partir de l'intensité du rayonnement L, on obtient pour la probabilité d'excitation du niveau de 86,8 keV

$$\left[1{,}13\,\frac{7 \pm 1{,}5}{0{,}37} + 2{,}5 \pm 0{,}7\right] . 10^{-2} = 0{,}23 \pm 0{,}04,$$

en admettant que le rapport conversion M/conversion L est égal à 0,13, d'après le rapport d'intensité des électrons correspondants [24].

D'après la proportion du groupe α_1 de structure fine la probabilité d'excitation est 0,28 ± 0,01 [36] : il y a donc assez bon accord entre les deux résultats. Le nombre d'électrons L, M, etc., de conversion de γ_1 et γ_2 devrait alors être égal à 0,25 ± 0,02 par

désintégration; or Surugue et Tsien San-Tsiang [24] ont observé seulement 0,061 électrons L et 0,008 électrons M par désintégration; Albouy et Teillac [37] ont confirmé ces résultats (0,076 électrons par désintégration). Le désaccord est du même ordre de grandeur que celui observé dans le cas de l'ionium.

Il faut remarquer que les deux raies γ_1 et γ_2 sont très converties : pour la raie γ_1 (86,8 keV), on a

$$\frac{N_{e_L}}{N_{\gamma}} = \frac{1,7}{0,7} = 2,4 \qquad \text{et} \qquad \frac{N_{e_L}}{N_{e_M}} = \frac{1,7}{0,2} = 8,5$$

ce qui, d'après les courbes de Fisk [32] et de Ratier [33], correspond à un rayonnement de polarité 2^4 ou 2^5 électrique; pour la raie γ_2 (83,3 keV), on a

$$\frac{N_{e_L}}{N_{\gamma}} = \frac{4,4}{1,8} = 2,4 \qquad \text{et} \qquad \frac{N_{e_L}}{N_{e_M}} = \frac{4,4}{0,6} = 7,3.$$

ce qui correspond à un rayonnement de polarité 2^4 électrique. Ces résultats obtenus d'après la théorie habituelle de la conversion interne sont incompatibles avec la théorie de Gamow qui, d'après les intensités des groupes de structure fine, prévoit que la transition du niveau de 86,8 keV au niveau fondamental de ${}^{224}_{88}\mathrm{Th}\,X$ se fait avec un changement de moment angulaire très faible, plus vraisemblablement nul. Comme on a affaire ici aussi à des noyaux pairs-pairs, cette transition serait donc une transition $0 \to 0$ et, ce qui a été dit à propos de l'ionium, serait valable dans le cas du radiothorium. Il faudrait supposer si l'on admet cette interprétation que le niveau de 3,5 keV a un moment angulaire élevé $\left(4 \text{ en unités } \frac{h}{2\pi}\right)$.

9. Conclusion. — Les désintégrations



$${}^{230}_{90}I_0 \xrightarrow{\alpha} {}^{226}_{88}\mathrm{Ra} \quad \text{et} \quad {}^{228}_{90}\mathrm{R\,Th} \xrightarrow{\alpha} {}^{224}_{88}\mathrm{Th}\,X$$

présentent des difficultés d'interprétation tout à fait semblables :

1° Il y a désaccord entre l'intensité des électrons de conversion et la probabilité d'excitation des niveaux nucléaires correspondants, l'intensité des rayonnements L de fluorescence étant par contre compatible avec cette probabilité;

2° Il est difficile de fixer le type de la transition entre niveau excité et niveau fondamental des noyaux ${}^{226}_{88}\mathrm{Ra}$ et ${}^{224}_{88}\mathrm{Th}\,X$, la théorie habituelle de la conversion interne indiquant des transitions $4 \to 0$ ou tout au moins $3 \to 0$, la théorie de Gamow sur la structure fine α des transitions $0 \to 0$. Ces transitions $0 \to 0$ sont trop mal connues théoriquement pour qu'il soit possible de déterminer à partir des résultats expérimentaux sur les rayons γ et les électrons de conversion si les transitions sont effectivement de ce type.

Je remercie Mme Irène Curie qui m'a proposé ce travail et m'a aidé de ses précieux conseils.

Manuscrit reçu le 10 décembre 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Frilley M. et Tsien San-Tsiang. — *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **220**, 144.
[2] Riou M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 678.
[3] Curie I. — *J. de Phys.*, 1932, **3**, 57.
[4] Bouchez R. — *J. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 415.
[5] Compton et Allison. — X rays in theory and experiment, New-York, 1934.
[6] Arnoult R. — *Thèse*, Paris, 1939, 64.
[7] Coster et Kronig. — *Physica*, 1935, **2**, 13.
[8] Salgueiro L. et Valadarès M. — *Portugaliae Physica*, 1949, **3**, 21.
[9] Massey et Burhop. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1936, **32**, 451.
[10] Frilley M. — *J. Phys. Rad.*, 1940, **6**, 34.
[11] Surugue J. — *Thèse*, Paris, 1936.
[12] Ouang Te-Tchao et Surugue J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, 591.
[13] Tsien San-Tsiang. — *J. Phys. Rad.*, 1942, **8**, 1. — *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **217**, 685.
[14] Bachelet M. et Savel P. — *Cah. de Phys.*, 1944, **19**, 51.
[15] Chadwick J. et Russell A. S. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1913, **88**, 217.
[16] Warch A. C. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 322.
[17] Curie I. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 1225. — *J. de Phys. Rad.*, 1949, **10**, 381.
[18] Teillac J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 1227.
[19] Gray. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1931, **27**, 103.
[20] Hall H. — *Rev. Mod. Phys.*, 1938, **8**, 358.
[21] Yukawa et Sakata. — *Sc. Pap. Inst. Chem. Phys. Res.*, Tokyo, 1937, **31**, 187.
[22] Thibaud J. — *Thèse*, Paris, 1925, 84.
[23] Meitner L. — *Zts fur Physik*, 1928, **52**, 637 et 645.
[24] Surugue J. et Tsien San-Tsiang. — *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, 172.
[25] Frilley M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, 1013.
[26] Lay H. — *Zts fur Physik*, 1934, **91**, 533.
[27] Küstner-Arends. — *Ann. der Phys.*, 1936, **25**, 385.
[28] Tellez-Plasencia H. — *J. de Phys. Rad.*, 1949, **10**, 14.
[29] Kinsey B. B. — *Can. journ. Res.*, 1948, **26**, 404.
[30] Rosenblum S., Valadarès M. et Vial J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 1088.
[31] Albouy G., Faraggi H., Riou M. et Teillac J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 435.
[32] Fisk. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1934, **143**, 674.
[33] Ratier J. — Interaction entre le noyau et son cortège électronique, Paris, 1949, 90.
[34] Fowler. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1930, **129**, 1.
[35] Sachs. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 194.
[36] Rosenblum S., Valadarès M. et Perey M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 385.
[37] Albouy G. et Teillac, J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 945.
[38] Riou M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1225.
[39] Gamow. — *Nature*, 1933, **131**, 618.

QUELQUES EXPÉRIENCES SUR LES ISOMÈRES NUCLÉAIRES DU ^{80}Br

Par M. Georges KAYAS.

Sommaire. — On décrit une méthode de séparation des isomères nucléaires du ^{80}Br par échange ionique avec une résine synthétique (amberlite IR 4B) échangeuse d'anions, qui fixe préférentiellement l'état fondamental. On explique ce fait par un changement de l'état chimique de l'atome pendant la transition isomérique du noyau, due à la conversion interne du rayonnement gamma.

1. Dans une précédente Note [1] nous avons signalé la possibilité de séparation des isomères nucléaires du ^{80}Br dans des états chimiques différents par l'emploi des résines organiques échangeuses d'ions.

Nous sommes maintenant en état de fournir quelques précisions supplémentaires à ce sujet.

On a suggéré l'hypothèse qu'après la transition isomérique $^{80m}Br \rightarrow {}^{80}Br$ l'atome ne se trouve plus dans le même état chimique, à cause surtout de la forte conversion du photon émis. Certains auteurs ont soutenu que l'état fondamental est celui de l'ion Br^- [2], d'autres sont en faveur de la forme B^+ [3]. Bien qu'il ne soit pas définitivement établi que cette dernière forme puisse exister, il semble qu'une telle possibilité ne soit pas exclue [4-6].

2. Ce changement d'état chimique peut être démontré par quelques expériences très simples :

a. Une petite quantité de bromure d'éthyle irradié aux neutrons lents produits par le faisceau de deutons [réaction Be (*d*, *n*)] du cyclotron du Collège de France et ayant atteint l'équilibre radioactif, est évaporée rapidement sur une lame d'aluminium. En suivant la décroissance de son activité, ainsi que celle d'un échantillon du produit irradié on obtient les courbes *a* et *b* de la figure 1. Tandis que le produit initial *a* décroît avec la période de 4,5 h et a par conséquent atteint l'équilibre radioactif, la lame d'aluminium montre une activité de 18 mn de période, souillée il est vrai d'une petite quantité de période 4,5 h (courbe *b*).

b. La même expérience peut être faite de manière identique avec un papier filtre au lieu d'aluminium, même 24 h après la fin de l'irradiation (courbe *c*, *fig.* 1).

c. A 2 cm^3 de bromure d'éthyle (en équilibre radioactif) on ajoute 4 cm^3 d'alcool à 96° et une goutte d'une solution alcoolique à 10 pour 100 de KBr et l'on précipite par une goutte de nitrate d'argent aqueux. Le précipité filtré, lavé à fond et séché rapidement décroît suivant la courbe *d* de la figure 1.

Toutes ces expériences effectuées suivant le cas, 4 à 24 h après l'irradiation montrent que les deux

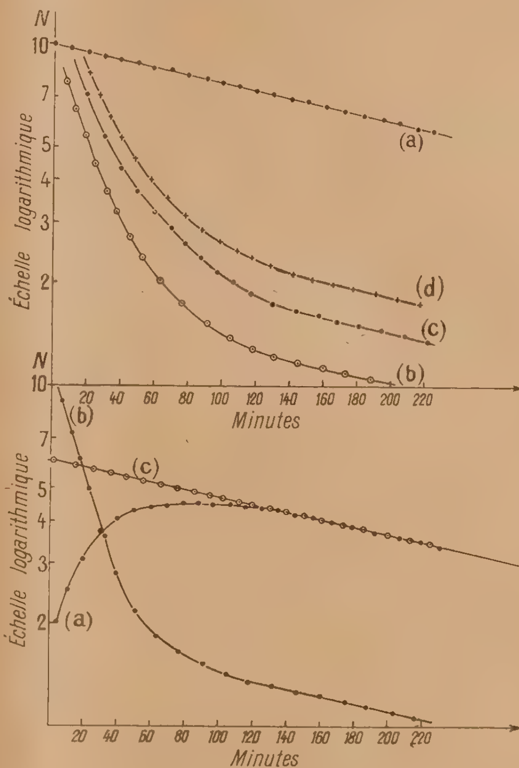


Fig. 1 et 2.

Fig. 1. — *a.* Échantillon initial; *b.* échantillon évaporé sur l'aluminium; *c.* échantillon évaporé sur papier filtre; *d.* échantillon précipité par NO_3Ag.

Fig. 2. — *a.* Activité à la sortie de la colonne; *b.* Activité fixée sur la résine; *c.* Échantillon initial.

états isomères n'ont pas la même réactivité chimique; la dernière suggère que l'état fondamental serait en grande partie sous la forme Br .

3. Pour essayer de préciser la forme chimique de l'état fondamental ^{80}Br (18 mn) nous avons

effectué une série d'expériences de la manière suivante :

a. Une colonne d'amberlite IR4B (échangeur d'anions) de 10 cm de hauteur et 1 cm^2 de section a été préparée avec une résine finement pulvérisée (tamis de 400) et traitée de la manière habituelle. La résine avait été finalement laissée sous forme chlorée et lavée à l'alcool à 96°. Le tube de verre contenant la résine se terminait par une pointe reliée, par l'intermédiaire d'un tube en matière plastique de 1 mm de diamètre intérieur, à un serpentin de verre mince qui entourait un compteur Geiger-Müller.

On fait alors passer lentement à travers la colonne une quantité de bromure d'éthyle irradié et ayant atteint l'équilibre radioactif et aussitôt qu'une activité se manifeste on arrête l'écoulement en emprisonnant dans le serpentin le liquide dont on suit l'activité en fonction du temps (courbe *a*, *fig.* 2).

La forme de la courbe *a* montre que l'équilibre radioactif est détruit après le passage dans la colonne et que du brome de 18 mn de période prend naissance au sein du liquide pour atteindre bientôt un équilibre radioactif avec du brome de période 4,5 h.

On effectue alors l'expérience complémentaire, qui consiste à rechercher la rétention du brome (18 mn) par la résine, et l'on obtient le résultat traduit par la courbe *b* (*fig.* 2). On voit qu'effectivement la résine a fixé le brome de 18 mn [ainsi qu'une petite quantité de brome (4,5 h)].

b. La même expérience répétée avec de l'alumine ou de la pulpe de papier comme adsorbants donne exactement les mêmes résultats, ainsi qu'une colonne remplie de poudre d'aluminium. Par contre une colonne d'amberlite IR 100 (échangeuse de cations) ne retient qu'une faible quantité de brome de 4,5 h de période.

Il semble donc bien que l'état fondamental (18 mn) se trouve sous forme d'ion négatif Br^-. En effet le mécanisme de fixation sur l'échangeur employé n'est pas une simple adsorption mais un phénomène d'échange ionique suivant le schéma [7, 8] :



$$\mathrm{R\,Cl} + \mathrm{Br}^- \rightleftharpoons \mathrm{R\,Br} + \mathrm{Cl}^-,$$

(R étant l'anion de la résine).

D'après la forme des différentes courbes obtenues expérimentalement on voit que l'isomère de 18 mn échangé est toujours accompagné d'une quantité plus ou moins grande de 4,5 h de période, ce qui tendrait à faire croire qu'une partie au moins de cet isomère se trouve aussi sous forme d'ion Br^-, mais une telle conclusion n'est pas permise étant donnée la complexité du milieu.

4. En effet pendant l'irradiation des bromures d'alcoyle, soit au cyclotron, soit à la pile ou aux sources (Ra-Be) il y a libération de grandes quantités de brome, visibles par la coloration jaune plus ou moins foncée du produit irradié. Or la capture radiative à elle seule n'est pas suffisante pour expliquer la production des macroquantités de radioéléments.

D'après la loi de décroissance radioactive la masse m de radioélément ayant une activité $\frac{dN}{dt}$ est

$$m \approx 2{,}4 \cdot 10^{-24}\, T \frac{dN}{dt} A \quad (\mathrm{g})$$

(T = période, A = masse atomique), et cette masse correspond à des quantités absolument invisibles de matière, même pour des temps d'irradiation longs, étant donné qu'il ne peut se produire d'accumulation au cours du temps, le produit stable n'étant pas isotope du brome mais un krypton.

Il faut donc absolument faire appel à d'autres mécanismes pour expliquer ce fait.

D'autre part, il est naturel d'admettre que cette libération de brome n'intéresse pas exclusivement cet élément mais tous les atomes constituant la molécule, ce qui conduirait à la formation d'un certain nombre de radicaux et molécules nouveaux, dont la recombinaison de toutes les manières possibles pourrait rendre mieux compte des grandes rétentions observées [9, 11] lors de l'extraction des radioéléments par la méthode de Szilard et Chalmers [12] ainsi que des différents composés formés au cours de l'irradiation [13, 14].

Nous pensons que ce fait ne peut être expliqué que par une série de réactions chimiques et nucléaires autres que la capture radiative. Or si l'on exclut, ce qui est assez naturel, la présence d'autres particules transmutantes, il ne reste que trois facteurs à considérer.

a. Les neutrons rapides, toujours présents dans le faisceau de neutrons lents. Ce facteur est peu important à cause de la faible proportion de neutrons rapides par rapport aux lents; néanmoins il n'est pas négligeable à cause du grand nombre de chocs élastiques qui sont nécessaires pour rendre thermique un neutron rapide et du grand recul qu'il communique aux noyaux avec lesquels il entre en collission et qui sont assez légers dans le milieu organique considéré.

b. Les rayons γ directs, c'est-à-dire le rayonnement provenant de la cible du cyclotron ou de la radioactivité des produits de la pile. Ce rayonnement ayant une énergie qui peut atteindre plusieurs mégaélectrovolts, produit par interaction avec la matière irradiée les trois effets connus :

1° effet photoélectrique;

2° effet Compton;

3° production de paires (matérialisation);

dont chacun est capable de produire de son côté des modifications chimiques importantes des molé-

cules (excitation, dissociation, polymérisation, etc.). Non moins importante est encore la dissociation d'origine purement photochimique, provoquée par les rayons X de fluorescence.

Ce facteur serait le plus important de tous.

c. Les rayons γ de la capture radiative elle-même et ceux provenant de la désexcitation des noyaux ayant subit une collision élastique avec un neutron rapide. Si les deuxièmes ne sont pas d'une grande importance, il n'en est pas de même pour les premières qui peuvent avoir des énergies allant jusqu'à 10 MeV et dont l'action est comparable à celle du paragraphe *b*.

La chimie de ces réactions n'est pas encore assez connue pour permettre d'avancer des mécanismes appropriés capables de rendre compte des faits expérimentaux; mais leur rôle dans les transformations chimiques qui accompagnent les réactions nucléaires ne saurait être négligé.

5. La matière irradiée se présente donc après la fin de l'irradiation comme un système complexe et assez mal défini. Par conséquent il est nécessaire, afin de pouvoir tirer des conclusions valables quant aux transformations chimiques causées par la transition isomérique, de s'adresser à des milieux simples et bien définis.

La première idée qui se présente à l'esprit est la synthèse des composés définis à partir du radioélément préalablement fabriqué et c'est bien là la méthode employée par Segré, Halford et Seaborg [12] dans leurs premières expériences sur la séparation chimique des isomères du brome. Mais il ne semble pas qu'une telle synthèse soit toujours absolument indispensable.

De Vault et Libby [16] ont fait remarquer que longtemps après irradiation de $CHBr_3$ on peut à plusieurs reprises extraire du radiobrome et que celui-ci se trouve en majeure partie sous la forme du brome (18 mn). La figure 3 qui représente l'évolution de l'activité du brome extrait par l'eau (courbe *a*), du résidu de l'extraction (courbe *b*) et du produit initial (courbe *c*) confirme bien ce point de vue.

6. Ceci nous a incité à penser qu'au lieu de faire une synthèse organique, il serait plus simple d'enlever complètement le brome (et autres produits) extrayable du produit irradié, de la manière suivante :

On irradie à la pile 10 cm^3 de bromure d'éthylène pendant 10 mn avec un grand flux de neutrons et 24 h après l'irradiation on soumet le produit à un épuisement, dans un extracteur à marche continue, par l'eau distillée contenant 0,5 pour 100 de bisulfite de soude. L'eau entre par la base de l'appareil dans lequel se trouve le bromure fortement agité par une hélice en verre et aussitôt forme une émulsion très fine; on règle alors le débit à 1 cm^3 : mn et de temps à autre on prélève une quantité déterminée d'eau pour contrôler l'activité.

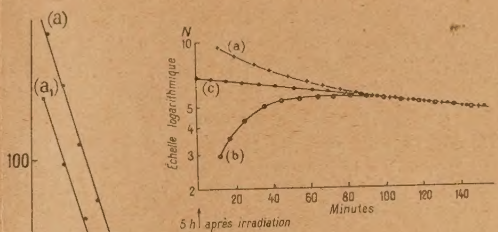


Fig. 3.

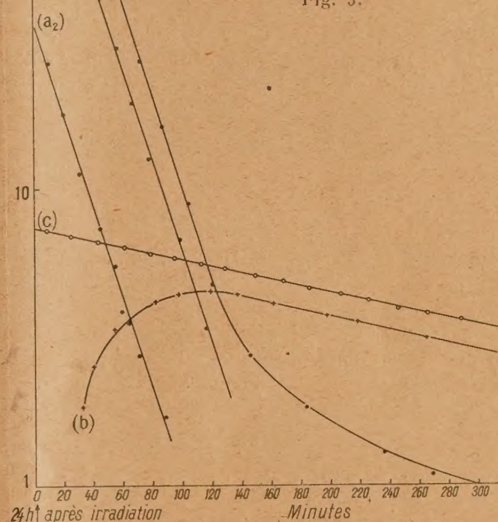


Fig. 4. — *a*. Première extraction; *a*^{1}. Deuxième extraction; *a*^{2}. Troisième extraction; *b*. Bromure extrait; *c*. Bromure initial.

Au bout de quelques minutes l'activité passée en solution reste stationnaire, ce qui montre qu'aucune extraction ne se produit plus. A ce moment on arrête l'agitation, sépare la plus grande quantité de la phase organique et on la lave abondamment dans une grande fiole à décantation par l'eau distillée. Après décantation on sèche le bromure d'éthylène sur chlorure de calcium et l'on met aussitôt en contact avec 0,5 g d'amberlite IR4B chlorée, sèche et l'on agite pendant 45 mn afin de permettre au brome (18 mn) de s'accumuler. Ensuite on essore le mélange sur un entonnoir filtre et on lave la résine une fois par du bromure d'éthylène inactif et quatre fois à l'alcool. Un dernier lavage à l'éther permet alors de sécher rapidement la résine dont on prélève quelques dixièmes de milligramme sur un porteur en plexiglas, qu'on recouvre d'une feuille de cellophane adhésive (10 mg : cm^2); on mesure son activité en fonction du temps (*fig.* 4,

courbe *a*) ainsi que celle du bromure extrait (courbe *b*) et du bromure initial (courbe *c*).

Les résultats de la mesure montrent bien la filiation de deux états isomériques. L'examen de l'activité fixée sur la résine montre qu'il s'agit exclusivement d'une période de 18 mn (la petite queue vers la fin est probablement due à un lavage insuffisant). Il est donc fort probable que l'activité de 18 mn se trouve sous la forme d'ion Br^-, tandis que celle de 4,5 h étant engagée dans une ou plusieurs combinaisons organiques n'est pas retenue par la résine.

7. Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à M. le Professeur F. Joliot pour tout l'intérêt qu'il a porté à cette étude, effectuée dans son laboratoire du Collège de France (Laboratoire de Chimie nucléaire) et les nombreux conseils qu'il a bien voulu nous prodiguer. Nous remercions bien vivement M. Kowarski pour la permission d'irradier à la pile de Châtillon ainsi que M. Baugé qui a conduit les irradiations.

Note de l'Auteur : Cet article était déjà envoyé à l'impression quand nous avons pris connaissance des articles suivants qui se rapportent au même sujet :

1. Karamian A. S. — *Dokl. Acad. Nauk. S.S.S.R.*, 1949, **64**, 491.
2. Karamian A. S. — *Dork. Acad. Nauk. S.S.S.R.*, 1949, **68**, 269.
3. Karamian A. S. — Roussinov L. I. — *Z. Exp. teor. Fiz. S.S.S.R.*, 1949, **19**, 651.
4. Lechkovtzen V. — *Usp. Fiz. Nauk. S.S.S.R.* 1949, **38**, 114.

Manuscrit reçu le 27 décembre 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Kayas G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1804.
[2] Koski. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4251.
[3] De Vault et Libry. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3216. — May et al. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1865.
[4] Derbyshire. — *Nature*, 1949, **164**, 446.
[5] Hinsehelwood. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 696.
[6] Weiss. — *J. Chem. A.*, *Reports*, 1947, **44**, 79 *n*.
[7] Kunin et Myers. — *J. Phys. Chem.*, 1947, **51**, 1111.
[8] Kunin et Myers. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2874.
[9] Lu et Sugden. — *J. Chem. Soc.*, 1939, 1273.
[10] Libby. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1930.
[11] Libby. — *Science*, 1941, **93**, 283.
[12] Szilard-Chalmers. — *Nature*, 1934, **134**, 462.
[13] Gluckauf et Fay. — *J. Chem. Soc.*, 1936, 390.
[14] Libby. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2523.
[15] Segré, Halford et Seaborg. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 321.
[16] de Vault et Libby. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 322.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 11, AVRIL 1950, PAGE 198.

OBSERVATIONS SUR LA DESTRUCTION DES MOUSSES ET LAMES MINCES PAR LES PARTICULES α DU POLONIUM

Par Mlle ADER.
Laboratoire de Physique atomique et moléculaire. Collège de France.

Sommaire. — 1° Les rayons α du polonium détruisent les mousses et présentent en un point de leur parcours un maximum de pouvoir de destruction qui coïncide approximativement avec le maximum d'ionisation.

2° Le même fait a pu être observé avec les rayons α du thorium *C*, *C'* et avec une source double de thorium *C* et de thorium *C'*, on obtient deux maxima de destruction correspondants au maximum de d'ionisation des α du thorium *C* et du thorium *C'*.

Nous avons repris l'expérience de M. Chaminade [1] dans les mêmes conditions : source de polonium, solution de lauryl sulfate de sodium, et nous avons constaté que la particule α présente un maximum de pouvoir de destruction des mousses et lames minces correspondant approximativement à son maximum d'ionisation.

1. 1° La source S étant placée au centre de la surface de la mousse, la destruction commence par se faire suivant une dépression annulaire dont le bord extérieur est à 3,7 cm environ, de la source. Plus près de la source, et au-dessous, il y a une certaine effervescence des bulles profondes tandis que celles de la surface grossisent, se boursouflent,

se soulèvent comme attirées par la source. En déplaçant la source à la surface de la mousse, celle-ci se transforme en une mousse moins compacte, à « texture lache » et transparente, formée de bulles plus grosses. En laissant la source fixe, la mousse finit, comme dans l'expérience de M. Chaminade, par se creuser d'une calotte sphérique de 3,7 cm environ de rayon (*fig.* 1 et cliché n° 1).

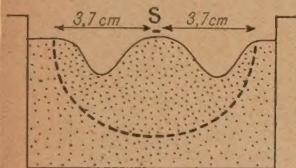


Fig. 1.

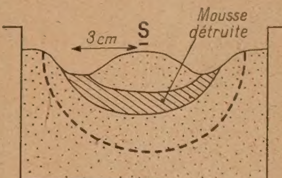


Fig. 2.

2° Une source S faible : quelques unités électrostatiques, est placée contre la paroi de la cuvette de verre à faces parallèles, au-dessus d'une mousse sèche, légère, à grosses bulles. Par transparence, on peut suivre le phénomène en profondeur. La surface montre une destruction nettement plus rapide à 3cm de la source, tandis qu'une zone sous-jacente vide, apparaît comme le montre la figure 2.

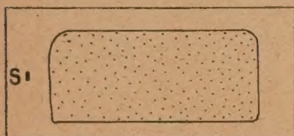


Fig. 3.

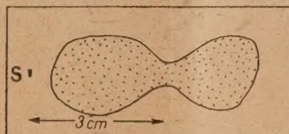


Fig. 4.

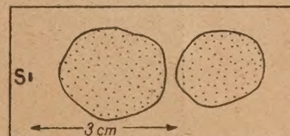


Fig. 5.

3° La mousse étalée en couche peu épaisse sur une lame de verre se détruit lentement sous l'effet d'une source placée au même niveau. Mais on observe une bande de destruction plus rapide à 3cm de la source, qui isole le reste de la mousse en deux tas dont la destruction continue ensuite (*fig.* 3, 4, 5 et clichés *a*, *b*, *c*, *d*).

4° En interposant entre la source et la mousse :

a. une lame d'aluminium de 2,58 mg : cm² équivalent à 1,6 cm d'air [2], la distance maximum de destruction a été de 2,2 cm;

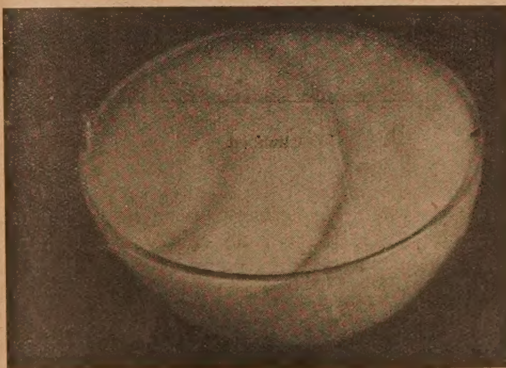
b. une lame de mica, cette distance est de 2 cm et une vérification par la méthode des scintillations a montré que l'équivalent en air de cette lame est 1,8 cm.

2. Une seule couche de bulles homogènes de 5 mm de diamètre recouvre la solution. La source placée au-dessus, fait crever les bulles suivant un cercle de 3,6 cm de rayon, environ, les bulles au-dessous de la source restant intactes.



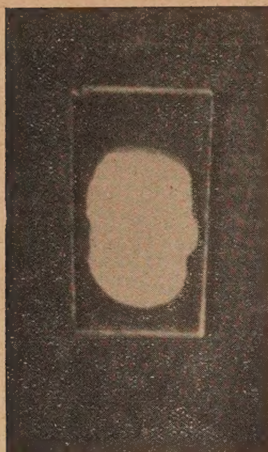
Cliché n° 1.

3. Sur une boucle de fil de fer de 1,5 cm de rayon, plongée dans la solution, s'étend une mince lame de savon. La destruction naturelle de la lame se fait en un temps moyen de 42 s. La destruction en présence de la source se fait en 20 s.

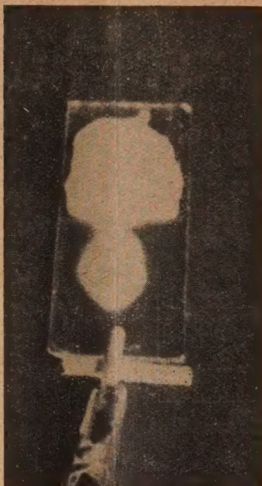


Cliché n° 2.

4. Une source double de thorium C et thorium C' sur le même support détruit également les mousses



Cliché *a*.



Cliché *b*.



Cliché *c*.



Cliché *d*.

et l'on observe deux cercles concentriques d'affaissement de 4,5 et 8,5 cm de rayon : ces distances correspondent approximativement aux parcours des rayons α du thorium *C* et du thorium *C'* dans l'air (cliché n° 2).

Remarques. — 1° D'après les expériences faites, les rayons α du polonium détruisent les mousses quelles que soient la dimension des bulles et l'épaisseur de la couche de mousse au-dessus du liquide. Cependant les mousses à grosses bulles semblent être plus facilement détruites.

2° Tout le parcours des rayons α n'a pas le même pouvoir de destruction des mousses; la partie la plus destructrice se trouve à 3 cm environ de la source, et correspond approximativement au maximum d'ionisation des particules. Il semble qu'au début du parcours, la vitesse étant trop grande, les rayons α traversent les bulles sans les crever, et détruisent les couches plus profondes après avoir été ralentis par les parois des premières. En fin de parcours, la vitesse est trop faible, et la destruction plus lente. Les bulles détruites dans l'intérieur de la mousse libèrent l'air qui soulève la surface.

Nous tenons à remercier M. le Professeur F. Perrin, ainsi que M. Cl. Magnan, sous-directeur du Laboratoire, pour l'intérêt qu'ils ont porté à nos travaux et leurs précieux conseils.

Manuscrit reçu le 13 janvier 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Chaminade R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 480.
[2] Mme Curie. — Radioactivité, 221.

Le Gérant : Maurice Blondin. 134610 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1950.